Digitized by Google

COURS

DE

CHIMIE GÉNÉRALE.

TOME TROISIÈME.

Paris. — Imprimerie de L. Martinet, rue Mignon, 2.

COURS

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

PAR

J. PELOUZE,

MEMBRE DE L'INSTITUT, PROFESSEUR DE CHIMIE AU COLLÉGE DE FRANCE,
PRÉSIDENT DE LA COMMISSION DES MONNAIES,

ET

E. FREMY,

PROFESSEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

OUVRAGE
Accompagné d'un Atlas de 49 planches gravées en taille-douce.

TOME TROISIÈME.

PARIS
CHEZ VICTOR MASSON, LIBRAIRE,
17, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE.
1850

COURS

DE

CHIMIE GÉNÉRALE.

CHIMIE ORGANIQUE.

NOTIONS PRÉLIMINAIRES SUR LES PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CORPS ORGANIQUES.

Parmi les différents corps simples dont les propriétés ont été examinées dans la première partie de cet ouvrage, on n'en connaît qu'un petit nombre qui entrent dans la constitution des végétaux et des animaux. Certaines substances organiques sont composées uniquement de carbone et d'hydrogène; d'autres, plus nombreuses, sont formées d'oxigène, de carbone et d'hydrogène; celles qui se trouvent principalement dans l'organisation animale, contiennent de l'oxigène, du carbone, de l'hydrogène et de l'azote. Dans des cas plus rares, le soufre, le phosphore, le chlore, l'iode, le fer, etc., se trouvent dans les corps organiques.

On donne le nom de *principe immédiat organique* à tout corps dont on ne peut séparer plusieurs sortes de matières sans en altérer évidemment la nature.

Les principes immédiats organiques existent rarement à l'état de pureté dans les êtres organisés; on doit, pour les étudier convenablement, les séparer des autres principes immédiats avec lesquels ils se trouvent mélangés. La partie de la chimie organique qui traite de la séparation des principes immédiats organiques a reçu le nom d'*Analyse organique immédiate*.

L'analyse immédiate des matières organiques présente beaucoup plus de difficultés que l'analyse des substances minérales. Les substances organiques sont en effet éminemment mobiles et s'altèrent sous l'influence de la chaleur, des alcalis ou des acides concentrés. Dans une analyse minérale, on peut toujours, au moyen de réactifs énergiques, détruire l'individualité de l'espèce que l'on examine et en reconnaître ensuite les éléments; tandis que dans l'analyse immédiate organique, l'espèce

étant une fois détruite, il est ordinairement impossible d'apprécier, d'après les résultats de l'altération, la nature du corps qui a été décomposé. Aussi, dans l'analyse organique immédiate, les réactifs neutres, tels que l'eau, l'alcool, l'éther et les huiles essentielles sont-ils à peu près les seuls que l'on puisse employer pour isoler les principes immédiats.

On ne peut se servir d'acides ou d'alcalis que lorsqu'il s'agit de séparer des corps doués d'acidité ou d'alcalinité.

La chaleur n'est employée qu'avec les plus grandes précautions ; si en effet elle détermine quelquefois la volatilisation d'un certain nombre de principes immédiats, souvent aussi elle modifie et décompose les corps organiques.

Action de la chaleur sur les substances organiques.

Toutes les substances organiques sont décomposées lorsqu'on les soumet à l'influence d'une température très élevée. Les substances qui paraissent résister le mieux à l'action de la chaleur sont elles-mêmes détruites quand on les maintient pendant longtemps à une température rouge.

Lorsqu'au lieu de porter brusquement une matière organique à une température élevée on la chauffe avec précaution, on observe, suivant la nature de la substance, trois ordres de phénomènes :

1° Elle distille sans altération : tels sont l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, l'acide acétique, etc.;

2° Une partie se volatilise, tandis que l'autre se décompose : tels sont l'acide oxalique et l'indigotine;

3° Elle s'altère complétement : tels sont l'amidon, la gomme, le sucre, les résines, etc.

Les corps qui appartiennent à la première série, sont extraits dans une analyse organique immédiate, au moyen de la distillation; pour les isoler, on peut même exposer la substance qui les contient à quelques degrés au-dessus de leur point d'ébullition. Les corps de la deuxième série ne peuvent être soumis à une température plus élevée que celle où ils distillent, car alors ils s'altèrent complétement; mais on peut opérer leur distillation à une température qui se trouve au-dessous de leur point d'ébullition, soit en les chauffant en présence d'un gaz ou de la vapeur d'eau, soit en les distillant dans le vide. C'est en chauffant certaines huiles essentielles avec de l'eau que l'on parvient à les distiller au-dessous de leur point d'ébullition, sans les altérer. M. Chevreul a pu également distiller dans le vide plusieurs corps gras qui sont décomposés en partie, lorsqu'on essaie de les distiller à la pression ordinaire.

Nous ferons connaître ici les observations générales qui ont été faites sur l'action que la chaleur exerce sur les substances de la troisième série, c'est-à-dire sur celles qui se décomposent complétement par l'action de la chaleur.

On admet généralement qu'une substance organique est d'autant plus volatile qu'elle est plus oxigénée; ainsi les acides organiques qui contiennent à l'état anhydre trois ou cinq équivalents d'oxigène sont généralement volatils; ceux qui contiennent un plus grand nombre d'équivalents d'oxigène, se décomposent au contraire par l'action de la chaleur. Les corps neutres qui, comme le sucre, l'amidon, le ligneux, sont très oxigénés, se détruisent également lorsqu'on les chauffe.

Les substances organiques, décomposables par la chaleur, dégagent, des substances volatiles et gazeuses et laissent un résidu de charbon.

Les matières volatiles produites par la distillation des corps organiques sont, en général, l'eau, l'acide acétique, des acides très variables, des corps goudronneux, de la naphtaline, des carbures d'hydrogène liquides, etc.

Les gaz sont l'acide carbonique, l'hydrogène, l'oxide de carbone, des carbures d'hydrogène et de plus l'acide sulfhydrique et l'ammoniaque lorsque les corps organiques sont sulfurés et azotés.

Selon M. Liebig, la distillation d'une matière organique peut être partagée en trois périodes différentes. Dans la première période, il se forme de l'acide carbonique, de l'eau, des liquides inflammables et des acides dont les formules sont assez simples; dans la deuxième, il se forme des produits résultant de la décomposition des corps de la première période; dans la troisième période, on n'obtient que du charbon et un mélange gazeux formé principalement d'acide carbonique, d'oxide de carbone, de gaz oléfiant et de gaz des marais.

On a donné le nom de *corps pyrogénés* aux substances qui résultent de l'action du feu sur les matières organiques.

Pendant longtemps il a été impossible d'établir une comparaison entre les corps pyrogénés et ceux qui leur ont donné naissance; mais dans ces dernières années on a pu déterminer avec une grande précision les lois de formation des corps pyrogénés.

Pour trouver le rapport qui lie le corps pyrogéné à celui qui l'a engendré, on s'est appliqué d'abord à opérer la distillation des corps organiques à une température aussi basse que possible, et dans des conditions telles, qu'il fût possible de déterminer cette température au moyen d'un thermomètre et de la prolonger à volonté, sans toutefois augmenter son intensité.

Le corps dont on veut étudier la distillation est placé dans une cornue de verre qui plonge dans un bain d'huile ou dans un bain d'alliage fusible; un thermomètre se trouve dans le bain et en accuse la température. On chauffe avec précaution; dès que la matière organique éprouve une modification qui est annoncée par le dégagement de la vapeur d'eau, d'un gaz, ou par la production d'une substance volatile, on tient la température constante jusqu'à ce que le phénomène qui s'est manifesté ait

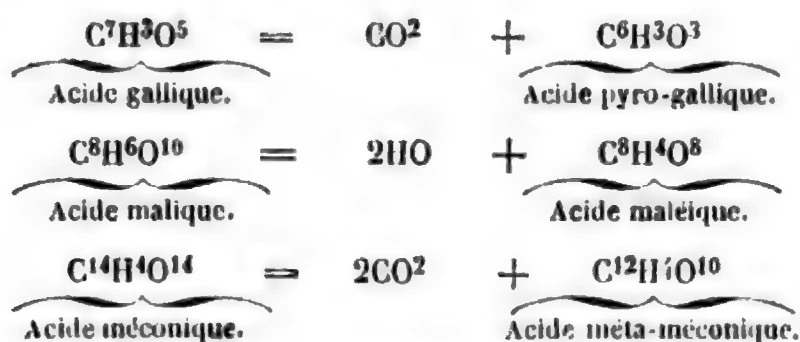
complétement cessé. Alors on augmente la température en apportant les mêmes précautions que celles que nous venons d'indiquer, et quelquefois on voit apparaître un second phénomène qui est caractérisé par la production d'un nouveau corps pyrogéné.

Ce mode de distillation ménagée a permis de reconnaître des dédoublements dont il aurait été impossible d'apprécier la netteté, si l'on eût distillé le corps organique à feu nu, comme on le faisait autrefois.

En examinant l'action de la chaleur sur un grand nombre d'acides organiques, on a reconnu un rapport très simple entre l'acide pyrogéné et celui qui lui a donné naissance. Ce rapport, formulé d'une manière générale pour la distillation des acides organiques, constitue la loi des acides pyrogénés, que l'on exprime de la manière suivante :

Lorsqu'on distille un acide organique au bain d'huile, il se forme un acide pyrogéné qui diffère de l'acide primitif par de l'eau et de l'acide carbonique ou par l'un ou l'autre de ces éléments; on constate, pendant cette distillation, un dégagement de vapeur d'eau et d'acide carbonique purs.

Les formules suivantes représentent la production de quelques acides pyrogénés, d'après la loi précédente.



$$\underbrace{C^7H^3O^5}_{\text{Acide gallique.}} = CO^2 + \underbrace{C^6H^3O^3}_{\text{Acide pyro-gallique.}}$$

$$\underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{Acide malique.}} = 2HO + \underbrace{C^8H^4O^8}_{\text{Acide maléique.}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^4O^{14}}_{\text{Acide méconique.}} = 2CO^2 + \underbrace{C^{12}H^4O^{10}}_{\text{Acide méta-méconique.}}$$

Ces distillations présentent une telle netteté, qu'il est quelquefois possible d'opérer la distillation d'un acide organique sans laisser dans la cornue de traces de charbon. L'acide organique, dans ce cas, se transforme entièrement en acide pyrogéné, en eau et en acide carbonique. (Pelouze.)

En s'appuyant sur les observations précédentes, on a pu régulariser la distillation de certains corps neutres en les chauffant avec des bases telles que la chaux ou la barite, qui fixent l'acide carbonique et l'eau. C'est ainsi que le sucre et la gomme, qui donnent, quand on les distille seuls, des produits goudronneux très complexes, produisent au contraire des corps pyrogénés présentant une composition simple, lorsqu'on les distille avec de la chaux. (Fremy.)

Les substances organiques qui se volatilisent sans altération se trouvent modifiées par la chaleur, lorsqu'on fait passer leur vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge; c'est ainsi que MM. Gay-Lussac et Larivière ont obtenu des carbures d'hydrogène très volatils en faisant

passer des vapeurs d'essence de térébenthine et d'essence de lavande dans des tubes de porcelaine fortement chauffés.

On peut également, comme l'a prouvé M. Félix d'Arcet, désoxigéner certains corps organiques en faisant arriver leur vapeur sur du fer chauffé au rouge.

Certains corps organiques éprouvent, lorsqu'on les chauffe, des modifications isomériques. Les carbures d'hydrogène liquides se changent en nouveaux carbures d'hydrogène gazeux lorsqu'ils traversent des cylindres métalliques chauffés au rouge. La benzoïne se transforme, d'après M. Liebig, en une substance isomérique avec elle, l'huile d'amande amère, lorsqu'on fait passer ses vapeurs dans un tube de porcelaine porté au rouge naissant.

Action de l'oxigène sur les substances organiques.

Les corps organiques solides formés d'oxigène, de carbone et d'hydrogène ne s'altèrent pas, en général, lorsqu'on les soumet, après les avoir complétement desséchés, à l'influence de l'oxigène ou de l'air atmosphérique et que l'on opère à la température ordinaire; mais si on les chauffe avec un excès d'oxigène, ils se transforment en eau et en acide carbonique.

L'oxigène agit même à la température ordinaire sur un grand nombre de corps organiques sous l'influence de l'humidité, et les modifie alors profondément en leur faisant éprouver une sorte de combustion lente qui a été nommée *érémacausie* par M. Liebig.

Les substances qui sont brûlées lentement par l'oxigène sont principalement les huiles grasses, les huiles essentielles, un grand nombre de corps azotés qui font partie de l'organisation animale, tels que la fibrine, l'albumine, la caséine.

Ces combustions lentes ont lieu principalement sous l'influence de certains corps azotés qui sont eux-mêmes en état de décomposition, et que l'on nomme *ferments :* il arrive même que des corps qui, tels que l'alcool et la cellulose, se conservent indéfiniment au contact de l'air, lorsqu'ils sont purs, absorbent l'oxigène de l'air quand on les met en présence des ferments; ainsi l'alcool se change en acide acétique, et la cellulose se transforme en *humus* ou en *acide ulmique*.

Lorsque des substances organiques absorbent l'oxigène de l'air, il arrive quelquefois que l'oxigène s'ajoute simplement à la molécule organique sans former d'eau ou d'acide carbonique : mais souvent l'oxigène absorbé par la substance produit de l'eau avec une partie de l'hydrogène contenu dans le corps organique; c'est ce phénomène que l'on observe dans la transformation de l'indigo blanc en indigo bleu : cette réaction est exprimée par la formule suivante :

$$\underbrace{C^{16}H^{6}AzO^{2}}_{\text{Indigo blanc.}} + O = HO + \underbrace{C^{16}H^{5}AzO^{2}}_{\text{Indigo bleu.}}$$

L'oxigène agissant à la température ordinaire sur les corps organiques peut donner naissance à un dégagement d'acide carbonique. D'après de Saussure, les huiles siccatives introduites dans une éprouvette contenant de l'oxigène se résinifient à la longue et transforment ce gaz en acide carbonique.

La fibrine peut également, comme l'a prouvé M. Scherer, changer lentement l'oxigène en acide carbonique et s'altérer complétement.

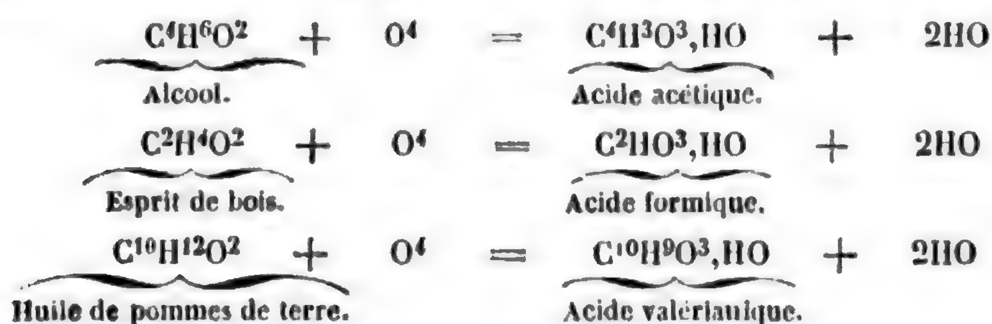
Le ligneux que l'on abandonne à l'air se change, sous l'influence de l'humidité, en humus et réagit sur l'oxigène de l'air qu'il transforme en acide carbonique.

Ces sortes de combustions sont favorisées par la présence des bases alcalines et terreuses; d'après les observations de M. Chevreul, le tannin et l'acide gallique, mêlés à une dissolution de potasse, absorbent rapidement l'oxigène et donnent naissance à des composés bruns.

Il existe un certain nombre de corps qui s'opposent, par leur présence, à la combustion lente des matières organiques; tels sont les huiles empyreumatiques, la créosote, les sels mercuriels, l'acétate de fer, etc.

Plusieurs substances poreuses facilitent, par leur présence, la combustion lente des corps organiques; ces substances sont l'éponge de platine, le noir de platine, la pierre-ponce, le charbon de bois.

M. Edmond Davy reconnut le premier cette propriété dans l'éponge de platine; elle fut étendue, plus tard, par M. Dœbereiner au *noir de platine*, qui agit souvent d'une manière plus rapide que la mousse de platine; c'est sous l'influence du noir de platine et en présence de l'oxigène que l'alcool se transforme en acide acétique, l'esprit de bois en acide formique et l'huile de pomme de terre en acide valérianique.



$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + O^4 = \underbrace{C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acide acétique.}} + 2HO$$

$$\underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Esprit de bois.}} + O^4 = \underbrace{C^2HO^3,HO}_{\text{Acide formique.}} + 2HO$$

$$\underbrace{C^{10}H^{12}O^2}_{\text{Huile de pommes de terre.}} + O^4 = \underbrace{C^{10}H^9O^3,HO}_{\text{Acide valérianique.}} + 2HO$$

MM. Millon et Reiset ont opéré, en présence de la mousse de platine, des combustions à des températures beaucoup plus basses que celles qu'on est obligé d'employer ordinairement pour brûler ou décomposer les corps organiques. Ainsi, à 160° les acides tartrique et paratartrique, le sucre se décomposent et dégagent déjà de l'eau et de l'acide carbonique; le beurre, l'huile d'olive, l'acide stéarique, la cire brûlent vers 100° sous l'influence du noir de platine.

Action des dissolvants sur les substances organiques.

Les dissolvants que l'on emploie pour extraire les principes immédiats sont, en général, l'eau, l'alcool, l'éther, et plus rarement l'esprit de bois, l'essence de térébenthine, l'eau alcaline ou acide.

L'eau est employée à chaud ou à froid; la dissolution s'opère, en général, plus facilement à chaud qu'à froid. Il arrive rarement que l'eau réagisse sur la substance que l'on se propose d'extraire. On sait cependant que le sucre de canne $C^{12}H^{11}O^{11}$ peut, par un contact prolongé avec l'eau, surtout avec l'eau chaude, se transformer en glucose $C^{12}H^{14}O^{14}$

D'après les observations de M. Chevreul, l'eau opère également la décomposition de certains sels contenant des acides organiques ; c'est ainsi que le butyrate de cuivre est décomposé par l'eau bouillante en deutoxide de cuivre et en acide butyrique; le stéarate neutre de potasse se transforme, même à froid en présence d'une grande quantité d'eau, en potasse et en bistéarate de potasse, etc.

L'alcool, l'éther, l'esprit de bois servent principalement dans l'analyse immédiate pour isoler les corps gras, les résines, les alcalis organiques; ces dissolutions peuvent être opérées dans des appareils ordinaires, tels que des ballons, des capsules; mais il est souvent plus avantageux d'avoir recours à des digesteurs particuliers, qui sont dus à MM. Chevreul, Robiquet, Boutron et Payen.

Le digesteur de M. Chevreul permet d'opérer des dissolutions de substances organiques dans l'eau, l'alcool et l'éther, à la faveur d'une pression connue.

Le digesteur de MM. Robiquet et Boutron (Pl. 38, fig. 3), qui se compose d'une allonge bouchée et placée sur une carafe, est surtout employé dans les cas de dissolution d'un corps organique dans l'alcool ou l'éther; on peut, au moyen de cet appareil, faire passer plusieurs fois le même volume de liquide sur un corps organique.

Le digesteur de M. Payen (Pl. 38, fig. 5) sert principalement dans les opérations où l'on se propose d'employer l'éther comme dissolvant; il permet de faire circuler à plusieurs reprises la même dose d'éther sur une substance organique que l'on veut soumettre à l'action de ce dissolvant.

Les liquides acides ou alcalins ne doivent être employés qu'avec précaution dans l'analyse immédiate, parce qu'ils peuvent déterminer l'altération rapide de certains principes immédiats; on sait, en effet, que, sous l'influence d'une liqueur acide, le sucre de canne se change très rapidement en glucose; le tannin s'altère immédiatement en présence de l'oxigène et d'une liqueur alcaline.

Cependant, lorsqu'on se propose d'isoler un acide gras, on peut employer dans l'analyse immédiate de l'eau alcaline.

Les liqueurs acides servent également à l'extraction des alcalis organiques, qui sont en général peu solubles dans l'eau et qui se dissolvent facilement dans l'eau acidulée; c'est ainsi que l'on extrait la quinine du quinquina.

Mais on peut dire d'une manière générale que, dans l'analyse organique immédiate, on doit donner la préférence à l'emploi des dissolvants neutres qui reproduisent facilement par l'évaporation les principes immédiats qu'ils ont dissous, et qui laissent les autres principes sans leur faire éprouver d'altération; tandis que les dissolvants alcalins et acides altèrent souvent les corps qu'ils dissolvent ou avec lesquels ils se sont trouvés en contact.

PRINCIPAUX RÉACTIFS EMPLOYÉS DANS L'ANALYSE ORGANIQUE IMMÉDIATE.

Parmi les réactifs que l'on emploie le plus fréquemment dans l'analyse organique pour isoler les principes immédiats, on doit placer en première ligne l'acétate neutre de plomb qui sert à préparer la plupart des acides organiques.

Supposons, par exemple, qu'il s'agisse d'isoler l'acide malique contenu dans un fruit; on en exprime le suc, ou bien on traite le fruit par l'eau et l'on précipite la liqueur par l'acétate neutre de plomb en excès; il se forme un précipité blanc de malate de plomb; le précipité est jeté sur un filtre et lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que les réactifs démontrent qu'il ne reste plus dans les eaux de lavage de traces d'acétate de plomb.

Pour retirer l'acide malique contenu dans le sel de plomb, on peut avoir recours à deux méthodes.

La première consiste à mettre le précipité en suspension dans l'eau distillée et à le traiter par l'acide sulfurique, qui forme avec l'oxide de plomb du sulfate de plomb insoluble et qui isole l'acide malique. Dans cette décomposition, il faut s'assurer que l'on n'a pas employé d'excès d'acide sulfurique, et que cependant tout le sel de plomb a été décomposé; aussi doit-on filtrer de temps en temps la liqueur pour examiner son état. Quand la décomposition est opérée, la dissolution ne doit précipiter ni par l'acide sulfhydrique, ni par le chlorure de barium acidulé par l'acide azotique. On reconnaît, du reste, assez facilement le moment où le sel de plomb est entièrement décomposé par l'acide sulfurique; car alors le précipité, qui était encore floconneux et se tenait en suspension dans la liqueur, devient tout à coup très lourd et se dépose rapidement.

Dans la seconde méthode, le sel de plomb à décomposer est encore mis en suspension dans l'eau distillée, et l'on fait passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique qui forme du sulfure de plomb inso-

luble, et met en liberté l'acide malique qui reste en dissolution dans l'eau; on sépare par la filtration le sulfure de plomb. Dans cette opération, il est indispensable d'employer un excès d'acide sulfhydrique, sinon une partie du sel de plomb non décomposé se dissoudrait dans l'acide organique déjà isolé et formerait un malate acide soluble qui resterait mélangé à l'acide malique.

Pour reconnaître le moment où tout le sel de plomb est décomposé par l'acide sulfhydrique, on agite de temps en temps le flacon dans lequel le sel de plomb a été introduit, en fermant son orifice avec la main; tant qu'il reste du sel de plomb à décomposer, il se produit dans l'intérieur du flacon un vide qui est dû à l'absorption de l'acide sulfhydrique par le sel de plomb; lorsqu'au contraire le sel de plomb est décomposé et que l'acide sulfhydrique se trouve en excès, en agitant le flacon, la main est repoussée par l'acide sulfhydrique qui était dissous dans le liquide et qui se dégage au moment de l'agitation.

Lorsqu'on emploie l'acétate neutre de plomb pour isoler un acide organique, il se présente ordinairement une circonstance qui peut, dans quelques cas, induire en erreur un chimiste peu exercé.

Le suc des végétaux contient presque toujours en dissolution une certaine quantité de chaux; lorsqu'on le traite par l'acétate de plomb, il se précipite un sel de plomb qui entraîne à l'état de sel double une partie de la chaux qui se trouvait en dissolution. Le précipité, décomposé par l'acide sulfurique, donne une liqueur contenant l'acide organique, et de plus du sulfate de chaux, qui est retenu en dissolution à la faveur de l'acide organique; ce sel se dépose en partie sous forme cristalline pendant l'évaporation des liqueurs. On sépare ce sulfate de chaux en ajoutant dans le liquide une certaine quantité d'alcool qui le précipite.

Lorsque le précipité de plomb contenant de la chaux est décomposé par l'acide sulfhydrique, la chaux reste également en dissolution dans l'acide organique isolé; il faut pour la précipiter avoir recours à l'acide oxalique.

Le sous-acétate de plomb est également employé dans l'analyse organique immédiate pour isoler les acides qui ne sont pas précipités par l'acétate neutre; mais il sert principalement à séparer les matières neutres qui, semblables à la gomme, ne sont pas précipitées par l'acétate neutre de plomb.

Dans quelques analyses, on fait usage de l'acétate de plomb dans lequel on a ajouté un excès d'ammoniaque et qui porte le nom d'*acétate de plomb ammoniacal :* ce réactif sert surtout à déterminer les équivalents de quelques corps neutres qui ne précipitent ni par l'acétate neutre, ni par le sous-acétate de plomb.

Le tannin est un réactif que l'on emploie dans l'analyse immédiate

pour précipiter les corps azotés qui s'opposent souvent à la cristallisation des substances organiques ou qui, agissant comme ferment, déterminent leur décomposition.

Le tannin sert aussi quelquefois à isoler les alcalis organiques; ces derniers forment en général avec le tannin des composés insolubles que l'on peut séparer au moyen de la filtration; le tannate insoluble une fois précipité est traité par un lait de chaux qui forme du tannate de chaux insoluble, tandis que la base se trouve isolée; on peut alors la faire dissoudre dans l'alcool ou dans l'éther.

La dissolution du tannin se décomposant avec une grande facilité au contact de l'air, il est mieux de conserver le tannin à l'état solide et d'opérer sa dissolution au moment même où il doit être employé.

L'ammoniaque et la magnésie servent à isoler les bases organiques; elles s'emparent des acides qui les retiennent en combinaison. La magnésie a surtout l'avantage, dans l'analyse organique immédiate, d'opérer la saturation complète des acides, et de déterminer souvent leur précipitation sans altérer les autres principes immédiats avec lesquels ils se trouvent mélangés.

Le massicot peut rendre de grands services dans l'analyse immédiate organique; en le faisant bouillir avec une liqueur qui contient des acides ou des substances colorantes, on détermine leur précipitation sans agir sur les autres corps qui sont en dissolution. Le massicot présente même un avantage sur l'acétate de plomb; ce dernier réactif précipite, il est vrai, la plupart des acides organiques, mais il laisse dans la liqueur de l'acide acétique, tandis que le massicot opère simplement la précipitation des acides sans ajouter de nouveaux corps à la dissolution.

L'alumine, le protoxide d'étain, l'acide stannique employés à l'état d'hydrates servent à précipiter les matières colorantes.

Le charbon animal lavé à l'acide chlorhydrique, sert principalement à décolorer les liqueurs et à faciliter la cristallisation des corps organiques; il paraît dans quelques cas absorber certaines substances visqueuses qui s'opposent à la formation des cristaux. En général, la décoloration des acides et des bases organiques par le charbon est plus énergique lorsqu'on les fait passer préalablement à l'état salin.

RÉACTIFS EMPLOYÉS DANS LES RECHERCHES DE CHIMIE ORGANIQUE.

SOUFRE.

Le soufre est rarement employé dans les recherches de chimie organique; son action sur les corps organiques n'a pas du reste été examinée avec le soin qu'elle mériterait. On cite cependant quelques exemples de combinaisons directes de soufre avec les substances organiques; c'est

ainsi qu'en faisant chauffer du soufre avec du cyanure de potassium on obtient du sulfocyanure de potassium.

$$KCy + S^2 = KCyS^2.$$

CHLORE.

Le chlore est un des réactifs que l'on emploie le plus souvent pour modifier les substances organiques : son action a été examinée par un grand nombre de chimistes, parmi lesquels nous citerons MM. Laurent, Dumas, Malaguti, Regnault, Cahours, Leblanc, etc.

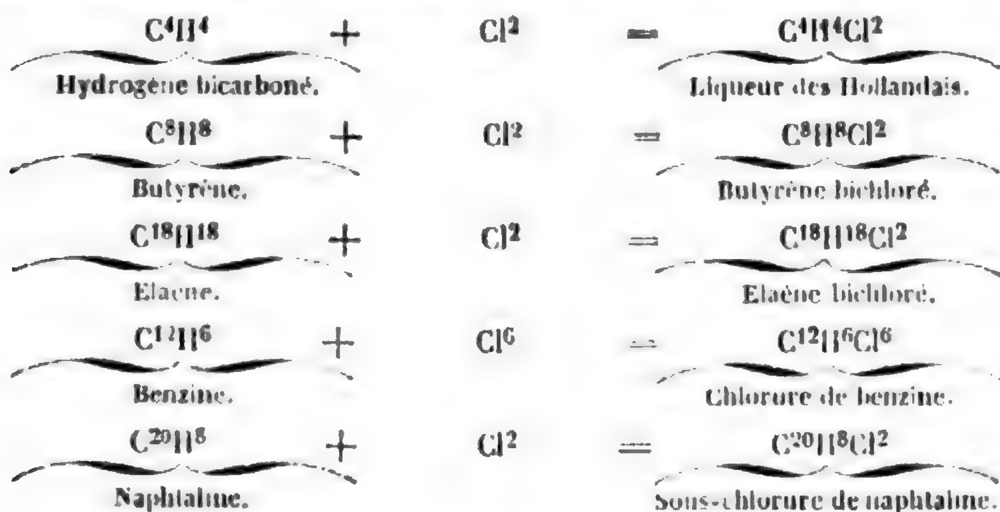
Le chlore peut être employé à l'état gazeux, à la température ordinaire, ou bien en faisant intervenir la chaleur et la radiation solaire. Sous l'influence de ces deux derniers agents, la chloruration est toujours plus complète. Au lieu de faire agir le chlore libre, on peut se servir, de certains perchlorures métalliques, comme le perchlorure d'antimoine, qui cèdent facilement une partie de leur chlore aux composés organiques.

Le chlore agit de quatre manières différentes sur les substances organiques : 1° il peut d'abord se combiner avec elles sans leur enlever d'hydrogène ; 2° il les déshydrogène en formant de l'acide chlorhydrique avec une partie de leur hydrogène et se met à la place de l'hydrogène enlevé ; 3° il produit l'oxidation des substances organiques en décomposant l'eau, en s'emparant de l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique et en mettant à nu de l'oxigène qui se porte alors sur la molécule organique ; 4° il peut déshydrogéner la substance organique sans se mettre à la place de l'hydrogène enlevé.

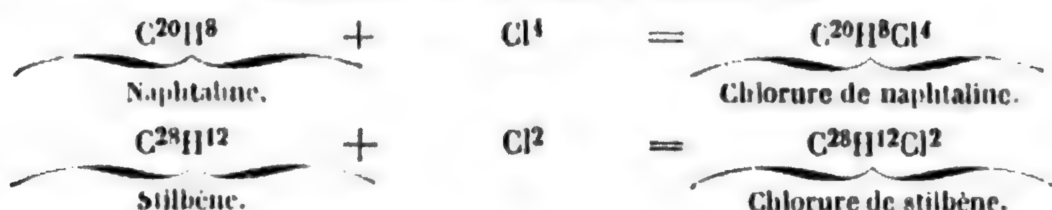
Nous examinerons successivement ces quatre modes d'action du chlore.

1° *Combinaison du chlore avec la molécule organique.*

Plusieurs carbures d'hydrogène se combinent directement avec le chlore, comme le prouvent les exemples suivants :



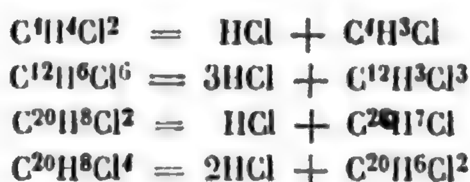
C^4H^4 Hydrogène bicarboné.	+	Cl^2	=	$C^4H^4Cl^2$ Liqueur des Hollandais.
C^8H^8 Butyrène.	+	Cl^2	=	$C^8H^8Cl^2$ Butyrène bichloré.
$C^{18}H^{18}$ Elaène.	+	Cl^2	=	$C^{18}H^{18}Cl^2$ Elaène bichloré.
$C^{12}H^6$ Benzine.	+	Cl^6	=	$C^{12}H^6Cl^6$ Chlorure de benzine.
$C^{20}H^8$ Naphtaline.	+	Cl^2	=	$C^{20}H^8Cl^2$ Sous-chlorure de naphtaline.



$$\underbrace{C^{20}H^{8}}_{\text{Naphtaline.}} + Cl^{4} = \underbrace{C^{20}H^{8}Cl^{4}}_{\text{Chlorure de naphtaline.}}$$

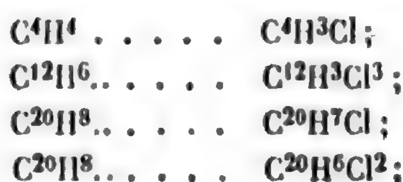
$$\underbrace{C^{28}H^{12}}_{\text{Stilbène.}} + Cl^{2} = \underbrace{C^{28}H^{12}Cl^{2}}_{\text{Chlorure de stilbène.}}$$

Ces chlorures d'hydrogène carboné perdent de l'acide chlorhydrique lorsqu'on les distille seuls, ou sur la chaux ou la potasse, comme l'ont démontré MM. Laurent et Regnault, et donnent alors les produits suivants :



$$C^{4}H^{4}Cl^{2} = HCl + C^{4}H^{3}Cl$$
$$C^{12}H^{6}Cl^{6} = 3HCl + C^{12}H^{3}Cl^{3}$$
$$C^{20}H^{8}Cl^{2} = HCl + C^{20}H^{7}Cl$$
$$C^{20}H^{8}Cl^{4} = 2HCl + C^{20}H^{6}Cl^{2}$$

Si l'on compare les nouveaux corps chlorés obtenus par cette réaction avec les carbures d'hydrogène d'où ils dérivent :



$C^{4}H^{4}$ . . . . . $C^{4}H^{3}Cl$;
$C^{12}H^{6}$. . . . . . $C^{12}H^{3}Cl^{3}$;
$C^{20}H^{8}$. . . . . . $C^{20}H^{7}Cl$;
$C^{20}H^{8}$. . . . . . $C^{20}H^{6}Cl^{2}$;

on reconnait que ces corps chlorés présentent avec les carbures d'hydrogène qui les ont produits une certaine analogie de composition; ils contiennent le même nombre d'équivalents de carbone, mais le chlore remplace les équivalents d'hydrogène qui ont été enlevés.

Les carbures d'hydrogène ne sont pas les seuls corps qui se combinent intégralement avec le chlore; M. Malaguti a prouvé, en effet, que l'éther pyromucique forme une pareille combinaison.

D'après le même chimiste, le chloroxéthose $C^{4}Cl^{3}O$ absorbe deux équivalents de chlore et se transforme en éther perchloré $C^{4}Cl^{5}O$. M. Regnault a obtenu également le sesquichlorure de carbone de Faraday $C^{4}Cl^{6}$, en soumettant à l'action du chlore le chlorure de carbone $C^{4}Cl^{4}$.

Ces phénomènes de chloruration peuvent être comparés à ceux que l'on observe si fréquemment en chimie minérale. Le chlore qui existe dans les composés chlorés précédents, se trouve dans un état particulier qui ne permet pas aux réactifs ordinaires d'en indiquer la présence; ainsi leur dissolution ne précipite pas l'azotate d'argent : le chlore ne devient apparent que lorsqu'on décompose ces substances organiques chlorées par la chaleur, par l'acide azotique ou par l'action de la chaux ou de la potasse chauffées au rouge.

Du reste, plusieurs sels inorganiques dont le chlore fait partie, comme les chlorates et les perchlorates, ne précipitent pas les sels d'argent et se comportent, sous ce rapport, comme les composés chlorés dont il vient d'être question.

2° *Déshydrogénation et chloruration simultanées.*

Les substances organiques soumises à l'action du chlore perdent souvent de l'hydrogène qui est enlevé à l'état d'acide chlorhydrique et gagnent en même temps un certain nombre d'équivalents de chlore qui est précisément égal au nombre d'équivalents d'hydrogène qui a été déplacé. C'est ainsi, comme l'a prouvé M. Dumas, que l'acide acétique $C^4H^3O^3,HO$ se transforme sous l'influence du chlore en acide chloracétique $C^4Cl^3O^3,HO$.

L'éther oxalique C^4H^5O,C^2O^3 se change sous la même influence en éther chloroxalique C^4Cl^5O,C^2O^3, etc.

C'est ce phénomène qui dans ces derniers temps a reçu le nom de *substitution*. Les substitutions du chlore à l'hydrogène ont été observées pour la première fois par M. Laurent dans ses belles recherches sur la naphtaline.

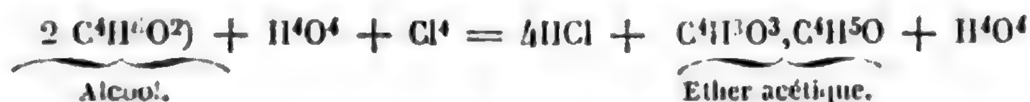
Il résulte des observations de M. Regnault que dans les nouveaux corps chlorés dérivés par substitution des composés hydrogénés, la densité et le point d'ébullition s'élèvent à mesure que le chlore vient remplacer l'hydrogène.

C'est ce que démontrent les deux séries suivantes :

			Ebullition.	Densité.
Éther chlorhydrique	de l'esprit de bois. .	C^2H^3Cl		
	Premier produit. . .	$C^2H^2Cl^2$	30°,5	1,344
	Deuxième produit. .	C^2HCl^3	61°,0	1,491
	Troisième produit. .	C^2Cl^4	78°	1,599
Éther chlorhydrique	de l'alcool.	C^4H^5Cl		
	Premier produit. . .	$C^4H^4Cl^2$	64°	1,174
	Deuxième produit. .	$C^4H^3Cl^3$	75°	1,372
	Troisième produit. .	$C^4H^2Cl^4$	102°	1,530
	Quatrième produit. .	C^4HCl^5	146°	1,644
	Cinquième produit. .	C^4Cl^6 est décomposé par la chaleur.		

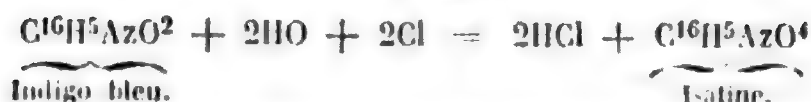
3° *Oxidation des substances organiques par le chlore.*

Le chlore peut, comme nous l'avons dit, oxider les substances organiques en présence de l'eau. C'est ainsi que l'alcool donne, d'après M. Dumas, de l'éther acétique sous l'influence du chlore humide.



$$\underbrace{2\ C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + H^4O^4 + Cl^4 = 4HCl + \underbrace{C^4H^3O^3,C^4H^5O}_{\text{Ether acétique.}} + H^4O^4$$

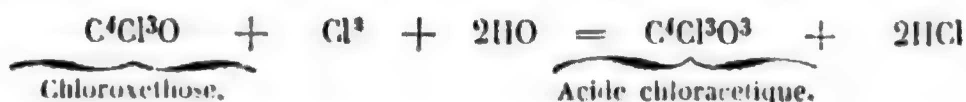
La transformation de l'indigo bleu en isatine par l'action du chlore humide peut être expliquée de la même manière.



$$\underbrace{C^{16}H^5AzO^2}_{\text{Indigo bleu.}} + 2HO + 2Cl = 2HCl + \underbrace{C^{16}H^5AzO^4}_{\text{Isatine.}}$$

Il est probable que c'est en agissant comme oxidant que le chlore détruit les substances colorantes.

La transformation du chloroxéthose en acide chloracétique, observée par M. Malaguti, est due également à un phénomène d'oxidation.



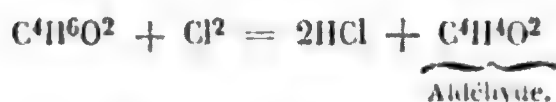
$$\underbrace{C^4Cl^3O}_{\text{Chloroxethose.}} + Cl^2 + 2HO = \underbrace{C^4Cl^3O^3}_{\text{Acide chloracetique.}} + 2HCl$$

4° Déshydrogénation d'une substance organique sans chloruration.

Quelques corps sont simplement déshydrogénés par le chlore sans se chlorurer en même temps ; ce cas est assez rare. On cite cependant la benzoïne qui, sous l'influence du chlore, ne perd que de l'hydrogène.

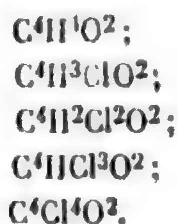
Certaines substances peuvent être déshydrogénées d'abord par le chlore et chlorurées ensuite ; c'est ainsi que l'on explique la formation du chloral $C^4HCl^3O^2$ dans l'action du chlore sur l'alcool.

Lorsqu'on fait passer du chlore dans de l'alcool anhydre $C^4H^6O^2$, on admet, d'après les expériences de M. Liebig, que le chlore prend d'abord à l'alcool deux équivalents d'hydrogène, comme l'indique la réaction suivante :



$$C^4H^6O^2 + Cl^2 = 2HCl + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}}$$

L'aldéhyde étant une fois produite, le chlore agit sur elle par substitution pour produire la série suivante :



$$C^4H^4O^2;$$
$$C^4H^3ClO^2;$$
$$C^4H^2Cl^2O^2;$$
$$C^4HCl^3O^2;$$
$$C^4Cl^4O^2.$$

Le chloral $C^4HCl^3O^2$ est un de ces termes.

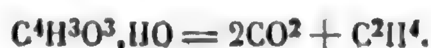
Nous venons d'exposer un ensemble de réactions qui constitue certainement un des points les plus nets de la chimie organique ; nous sommes restés jusqu'à présent dans le domaine des faits positifs, les seuls qui, à notre avis, soient véritablement importants. Il nous reste maintenant, pour terminer les généralités concernant l'action du chlore sur les corps organiques, à dire quelques mots des discussions qui ont été soulevées à l'occasion des propriétés chimiques et de la constitution des corps chlorés produits par substitution.

En voyant le chlore se substituer équivalent à équivalent à l'hydrogène dans les molécules organiques, on a cherché à établir une comparaison entre les propriétés des corps organiques non chlorés et les pro-

priétés des corps chlorés qui dérivent des premiers par substitution.

Plusieurs chimistes français admettent que dans un certain nombre de cas, le corps chloré appartient au même *type* que le corps non chloré, et que le chlore s'est substitué à l'hydrogène sans faire perdre au composé ses *propriétés fondamentales*.

Ainsi l'acide acétique appartiendrait au même type que l'acide chloracétique, parce que ces deux acides ont la même capacité de saturation, et que l'un, l'acide acétique, se dédouble sous l'influence des alcalis en acide carbonique et en gaz des marais:



$$C^4H^3O^3,HO = 2CO^2 + C^2H^4.$$

Sous la même influence l'autre acide, l'acide chloracétique, se dédouble en acide carbonique et en chloroforme que l'on a comparé au gaz des marais:

$$C^4Cl^3O^3,HO = 2CO^2 + C^2HCl^3.$$

D'après les observations de M. Laurent, la cinchonine, après avoir changé deux molécules d'hydrogène contre deux molécules de chlore, n'en a pas moins la même capacité de saturation, la même forme cristalline et la même faculté de déviation sur le plan de polarisation. De même, lorsque la strychnine a changé une molécule d'hydrogène contre une molécule de chlore, elle présente les mêmes propriétés que la strychnine non chlorée; elle agit de la même manière sur l'économie animale; elle forme avec les acides des sels qui contiennent la même quantité d'eau de cristallisation que les sels de strychnine ordinaire.

Lorsqu'on compare entre eux des acides et des bases, il est possible de comprendre les expressions de *type chimique*, de *propriétés fondamentales;* mais ces termes deviennent très difficiles à définir, lorsque l'on considère un corps neutre dont les propriétés ne sont pas toujours très tranchées, et, dans ce cas, il peut y avoir de l'incertitude sur la conservation *de l'individualité* d'une substance organique modifiée par le chlore.

Il paraît résulter des belles recherches de M. Malaguti sur les propriétés des corps chlorés, que, lorsqu'on fait agir le chlore sur une substance organique neutre, les corps chlorés qui se produisent en premier lieu présentent une certaine analogie avec les molécules hydrogénées primitives. Mais à mesure que la déshydrogénation avance, les conditions d'équilibre changent et alors la constitution de la molécule organique paraît se modifier; c'est ce qui se présente dans l'action du chlore sur l'éther sulfurique. Lorsqu'on fait passer en effet du chlore dans de l'éther sulfurique, on obtient de l'éther bichloré $C^4H^3Cl^2O$, qui est neutre comme l'éther C^4H^5O, et qui comme lui se transforme en acide acétique sous des influences oxidantes; mais lorsqu'on remplace les cinq équivalents d'hydrogène contenus dans l'éther sulfurique par cinq équi-

valents de chlore, on obtient alors l'éther perchloré C^4Cl^5O qui, d'après M. Malaguti, s'éloigne, par ses propriétés, de l'éther sulfurique et paraît se rapprocher beaucoup du sesquichlorure de carbone C^4Cl^6.

D'après M. Chevreul, les phénomènes connus sous le nom de *substitutions*, sont dus à l'affinité d'antagonisme et à la persistance des éléments qui restent dans la nouvelle molécule.

ACTION DU BRÔME SUR LES SUBSTANCES ORGANIQUES.

Le brôme présente dans son action sur les corps organiques une grande analogie avec le chlore. Il peut, comme ce dernier corps, se combiner simplement avec certains carbures d'hydrogène; dans d'autres cas, il agit sur les composés hydrogénés par substitution. Aussi M. Laurent a démontré que la naphtaline $C^{20}H^8$, dans son contact avec le brôme, produit les deux composés suivants $C^{20}H^7Br$ — $C^{20}H^6Br^2$; quelquefois même le brôme agit par substitution sur des composés chlorés. En mettant du brôme en contact avec la naphtaline bichlorée $C^{20}H^6Cl^2$, M. Laurent a obtenu $C^{20}H^5Cl^2Br$.

On peut dire d'une manière générale que, dans la plupart des cas, le brôme agit avec moins d'énergie que le chlore sur les substances organiques hydrogénées. Mais la réaction qu'il détermine est ordinairement plus nette que celle du chlore et produit plus souvent des corps cristallisés.

ACTION DE L'IODE ET DU PHOSPHORE SUR LES CORPS ORGANIQUES.

L'iode ayant beaucoup moins d'affinité pour l'hydrogène que le chlore et le brôme, agit difficilement sur les corps organiques, et dans tous les cas les combinaisons iodées qui peuvent se former sont beaucoup moins stables que les combinaisons chlorées et brômées correspondantes.

Ainsi le composé $C^4H^4I^2$, correspondant à la liqueur des Hollandais $C^4H^4Cl^2$, se décompose spontanément en dégageant de l'iode.

Les corps organiques iodés sont ordinairement décomposés par le chlore et le brôme, comme l'a prouvé M. Bouchardat.

L'action du phosphore n'a donné lieu jusqu'à présent qu'à des observations incomplètes qui ne pourraient trouver place ici.

Nous dirons cependant que, dans ces derniers temps, M. P. Thénard a pu produire de nouveaux corps phosphorés fort remarquables en faisant agir des substances organiques volatiles sur du phosphure de calcium légèrement chauffé.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LES CORPS ORGANIQUES.

L'acide azotique est l'acide que l'on emploie le plus fréquemment dans les recherches de chimie organique; peu de corps résistent à son action qui est lente lorsque l'acide est étendu, et qui se manifeste toujours d'une manière brusque et vive lorsqu'on emploie un acide fumant et concentré. Il arrive même souvent que, dans cette réaction, la matière organique s'enflamme et une partie du liquide se trouve projetée.

On emploie quelquefois un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique qui agit avec plus d'énergie que l'acide azotique seul, parce que, comme l'a prouvé M. Cahours, l'acide sulfurique absorbe l'eau qui se produit aux dépens de l'oxigène de l'acide azotique et de l'hydrogène de la substance organique, tandis que l'acide azotique reste toujours à l'état fumant.

Les nouveaux corps qui prennent naissance par l'action de l'acide azotique sur une substance organique, varient beaucoup avec la nature même de la substance que l'on a mise en présence de l'acide.

Il peut arriver d'abord que l'acide azotique se combine intégralement avec la matière organique sans lui faire éprouver de décomposition; c'est ainsi que le camphre se dissout dans l'acide azotique et produit un corps huileux que l'on considère comme une combinaison de camphre et d'acide azotique. Le sucre de gélatine s'unit également à l'acide azotique; l'amidon forme en se combinant avec cet acide la xyloïdine; le ligneux produit la pyroxyline, etc.

Mais ordinairement l'acide azotique, par son contact avec les corps organiques, leur cède une partie de son oxigène, et il se dégage de l'acide hypo-azotique, du bi-oxide d'azote et souvent même de l'azote. L'oxigène de l'acide azotique s'ajoute dans quelques cas à la molécule organique pour produire un nouveau corps qui ne diffère du corps primitif que par de l'oxigène. Ainsi l'essence de cumin $C^{20}H^{12}O^{2}$ se transforme en acide cuminique $C^{20}H^{11}O^{3},HO$; l'essence d'amande amère $C^{14}H^{6}O^{2}$ se change en acide benzoïque $C^{14}H^{5}O^{3},HO$; l'indigo $C^{16}H^{5}AzO^{2}$ produit de l'isatine $C^{16}H^{5}AzO^{4}$, etc.

Souvent aussi l'oxigène de l'acide azotique brûle une partie de l'hydrogène de la substance organique; c'est ainsi que l'alcool, sous l'influence de l'acide azotique, se change en aldéhyde.

$$C^{4}H^{6}O^{2}+2AzO^{5},HO = 4HO + 2AzO^{4} + C^{4}H^{4}O^{2}.$$

L'acide azotique peut, en agissant sur un corps organique, brûler à la fois l'hydrogène et le carbone et former de l'eau et de l'acide carbonique. Cette réaction s'observe ordinairement lorsque l'acide azotique est concentré; on constate alors la production de l'acide oxalique. Les corps qui donnent de l'acide oxalique lorsqu'on les traite par l'acide azotique sont

en général les corps riches en carbone, tels que les acides tartrique, citrique, malique; l'amidon, le ligneux, les gommes, le sucre, etc.

Lorsque l'acide azotique brûle une partie de l'hydrogène contenu dans une substance organique, il peut laisser dans la molécule organique, à la place de l'hydrogène enlevé, une partie de ses éléments, qui est ordinairement de l'acide hypo-azotique AzO^4. On obtient ainsi de nouveaux corps azotés.

Parmi les substances qui donnent naissance à des corps azotés lorsqu'on les traite par l'acide azotique, nous citerons principalement des acides volatils, tels que les acides benzoïque, salycilique, cinnamique, anisique, phtalique, plusieurs huiles essentielles et des carbures d'hydrogène.

Les nouveaux corps azotés qui se produisent ainsi, présentent des caractères généraux qui semblent prouver que l'azote ne s'y trouve pas dans le même état que dans les alcalis organiques ou dans les matières animales qui existent toutes formées dans l'organisation. Ils détonnent souvent par le choc ou sous l'influence de la chaleur, et dégagent des vapeurs rutilantes lorsqu'on les chauffe avec de l'acide sulfurique et du peroxide de manganèse. Lorsqu'ils sont acides, ils forment, avec les alcalis, des sels colorés en jaune qui fusent lorsqu'on les chauffe.

En examinant les propriétés générales des corps azotés engendrés par l'acide azotique, M. Zinin a fait récemment une découverte qui peut être considérée comme une des plus importantes de la chimie organique.

Ce chimiste a reconnu que les corps azotés dérivés des carbures d'hydrogène donnaient naissance à des alcalis organiques, lorsqu'on les soumettait à l'action de l'acide sulfhydrique.

Cette méthode générale a permis de préparer déjà un grand nombre d'alcalis organiques artificiels.

BI-OXIDE D'AZOTE.

Le bi-oxide d'azote ne réagit pas ordinairement sur les substances organiques; cependant quelques carbures d'hydrogène absorbent le bi-oxide d'azote. L'acide acétique cristallisable peut, d'après M. Reinsch, se combiner avec le bi-oxide d'azote et produire un composé qui, par le froid, se prend en beaux cristaux bleus.

M. Cahours a également démontré que l'essence de fenouil dissout du bi-oxide d'azote et forme avec ce gaz un composé cristallisant en aiguilles fines, qui a pour composition $C^{30}H^{24}Az^2O^4$.

ACIDE SULFURIQUE.

L'action de l'acide sulfurique sur les corps organiques donne naissance à des produits très divers.

L'acide sulfurique ayant une grande affinité pour l'eau, détermine

souvent la production de l'eau aux dépens même des éléments des corps organiques, et produit une nouvelle substance qui diffère de la première par de l'eau ; c'est ainsi que l'alcool se transforme en éther sous l'influence de l'acide sulfurique :

$$C^4H^6O^2 + SO^3,HO = SO^3,2HO + C^4H^5O.$$

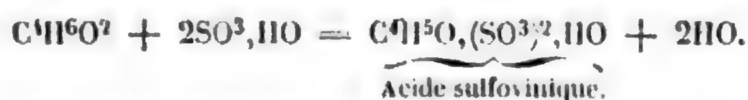
Souvent, dans cette déshydratation, la substance organique paraît se carboniser; on voit, en effet, le ligneux se colorer instantanément en brun lorsqu'on le plonge dans l'acide sulfurique concentré.

Certains acides organiques se changent en acides anhydres, lorsqu'on les chauffe avec de l'acide sulfurique concentré.

Dans quelques réactions, l'acide sulfurique détermine, au contraire, l'hydratation d'une substance organique, mais alors il faut l'employer étendu; c'est ainsi que l'amidon $C^{12}H^{12}O^{12}$ que l'on fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu, se change en glucose $C^{12}H^{14}O^{14}$.

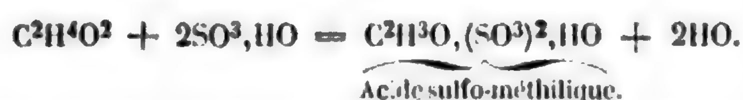
L'acide sulfurique opère, par sa présence, des transformations isomériques : M. Deville a reconnu que l'essence de térébenthine que l'on soumet à l'action de l'acide sulfurique concentré, se transforme en deux nouveaux carbures d'hydrogène isomériques avec l'essence de térébenthine, qu'il a nommés *térébène* et *colophène*. M. Gerhardt a observé les mêmes transformations pour les essences de citron et de poivre.

L'acide sulfurique se combine souvent avec les substances organiques en éliminant un équivalent d'eau et en produisant avec elles des acides doubles ; ainsi, l'alcool forme avec l'alcool l'acide sulfovinique.



$$C^4H^6O^2 + 2SO^3,HO = \underbrace{C^4H^5O,(SO^3)^2,HO}_{\text{Acide sulfovinique.}} + 2HO.$$

L'esprit de bois produit l'acide sulfo-méthilique.



$$C^2H^4O^2 + 2SO^3,HO = \underbrace{C^2H^3O,(SO^3)^2,HO}_{\text{Acide sulfo-méthilique.}} + 2HO.$$

L'acide sulfurique s'unit à des substances organiques très diverses, au ligneux, à l'amidon, au sucre de lait, au sucre de canne, aux huiles essentielles, aux carbures d'hydrogène, aux acides organiques, etc.

Il est à remarquer que, dans ces acides doubles, les propriétés génériques de l'acide sulfurique se trouvent complétement masquées; ainsi ces acides ne précipitent plus les sels de barite; l'acide sulfurique n'apparaît que lorsque la combinaison est détruite.

M. Gerhardt a proposé de donner à ces acides doubles le nom d'*acides copulés :* il donne le nom de *copule* à la substance organique qui s'unit à l'acide sulfurique et qui cependant ne le sature pas.

M. Gerhardt a examiné d'une manière générale les propriétés d'un grand nombre d'acides copulés formés par la combinaison de l'acide sulfurique ou de tout autre acide avec un corps neutre ou avec un acide;

il résulte de ses observations que la capacité de saturation d'un acide copulé n'est jamais la même que celle des corps entrés en combinaison, et qu'elle se trouve soumise à la loi suivante :

La capacité de saturation d'un sel copulé est toujours moindre d'une unité que la somme des capacités appartenant aux deux corps qui se sont accouplés.

Ainsi, l'accouplement d'un acide bi-basique avec un corps neutre produit un acide copulé monobasique.

L'accouplement d'un acide bi-basique avec un acide monobasique produit un acide copulé bi-basique.

L'accouplement de deux acides bi-basiques produit un acide copulé tri-basique.

L'action de l'acide sulfurique sur les corps organiques donne naissance à des dédoublements qui sont souvent très nets : ainsi l'acide oxalique C^2O^3,HO se dédouble sous l'influence de l'acide sulfurique en acide carbonique et en oxide de carbone :

$$C^2O^3,HO + SO^3,HO = SO^3,2HO + CO^2 + CO.$$

Les corps gras se dédoublent en présence de l'acide sulfurique concentré en acides gras et en glycérine. (Chevreul et Fremy.)

Enfin l'acide sulfurique concentré que l'on fait chauffer avec certains corps organiques, peut agir comme un corps oxidant, produire de l'eau et de l'acide carbonique, en se changeant lui-même en acide sulfureux. On se rappelle que, dans la chimie minérale, nous avons dit qu'on pouvait préparer de l'acide sulfureux en chauffant un mélange de sciure de bois et d'acide sulfurique concentré ; mais alors l'acide sulfureux qui se produit est toujours mélangé d'acide carbonique.

Quelques chimistes admettent que dans certains cas l'acide sulfurique agissant sur les corps organiques à la manière de l'acide azotique, brûle une partie de leur hydrogène et laisse à la place de l'hydrogène enlevé de l'acide sulfureux ou de l'acide hyposulfurique S^2O^5.

ACIDE SULFUREUX.

L'acide sulfureux agit sur plusieurs substances colorantes et les décolore ; on pense généralement que dans ce cas l'acide sulfureux se comporte comme un corps désoxidant ; il décompose l'eau, s'empare de l'oxigène pour former de l'acide sulfurique et met à nu de l'hydrogène qui, à l'état naissant, se combine avec l'oxigène de la substance colorante ou même s'ajoute simplement à la molécule organique. Quelquefois l'acide sulfureux paraît se combiner avec les matières colorantes et former avec elles des combinaisons incolores.

MM. Liebig et Wœhler ont démontré que l'acide sulfureux, en pré-

sence de l'ammoniaque, réagit sur l'alloxane pour former une combinaison ammoniacale qui est le thionurate d'ammoniaque.

M. Laurent a également obtenu un nouveau corps sulfuré en faisant passer un courant d'acide sulfureux sur un mélange de potasse et d'isatine.

ACIDE PHOSPHORIQUE.

L'acide phosphorique anhydre est employé dans les recherches de chimie pour déshydrater les substances organiques; en soumettant à la distillation des mélanges d'acide phosphorique et de différents corps organiques, on obtient des carbures d'hydrogène nouveaux. L'acide phosphorique anhydre présente même, sur l'acide sulfurique, l'avantage de ne pas carboniser les corps organiques.

MM. Dumas et Péligot ont obtenu ainsi le cétène $C^{32}H^{32}$ en distillant un mélange d'acide phosphorique anhydre et d'ethal $C^{32}H^{34}O^{2}$; depuis les recherches de MM. Dumas et Péligot, l'acide phosphorique a été souvent employé pour enlever les éléments de l'eau à des corps organiques. On a produit, par cette méthode, les carbures d'hydrogène suivants :

$C^{20}H^{16}O^{2}$ (Camphre des laurinées.)	donne avec l'acide phosphor. anhydre	$C^{20}H^{14}$ (Camphogène.)	(Dumas et Delalande).
$C^{20}H^{18}O^{2}$ (Camphre de Bornéo.)	Idem	$C^{20}H^{16}$ (Bornéène.)	(Pelouze).
$C^{20}H^{20}O^{2}$ (Essence de menthe.)	Idem	$C^{20}H^{18}$ (Menthène.)	(Walter).
$C^{10}H^{12}O^{2}$ (Huile de pomme de terre.)	Idem	$C^{10}H^{10}$ (Amilène.)	(Cahours)

L'acide phosphorique peut, comme l'acide sulfurique, former des acides doubles. On a obtenu l'acide phosphovinique qui est une combinaison d'acide phosphorique et d'alcool en faisant réagir de l'acide phosphorique hydraté sur de l'alcool. (Pelouze.)

MM. Soubeiran et Capitaine ont produit également un acide double contenant de l'acide phosphorique en laissant de l'acide phosphorique en contact avec l'essence de Bergamote.

ACIDE CHLORHYDRIQUE.

L'acide chlorhydrique n'est employé dans les recherches de chimie organique que lorsqu'on se propose de déterminer l'équivalent des huiles essentielles formées de carbone et d'hydrogène : ainsi, l'essence de térébenthine formant, avec l'acide chlorhydrique, un composé que l'on nomme camphre artificiel et qui a pour composition $C^{20}H^{16},HCl$, on est convenu de représenter l'équivalent de l'essence de térébenthine par

$C^{20}H^{16}$; de même le camphre artificiel d'essence de citron ayant pour formule $C^{10}H^{8},HCl$, l'équivalent de l'essence de citron est $C^{10}H^{8}$.

L'acide chlorhydrique est employé quelquefois comme réactif; il forme des dissolutions colorées avec certaines matières organiques. C'est ainsi qu'il dissout l'albumine en se colorant en bleu.

ACIDE SULFHYDRIQUE ET SULFURES.

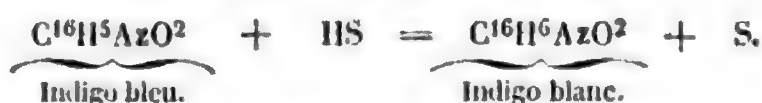
Nous avons déjà dit que l'acide sulfhydrique était employé pour isoler les acides organiques combinés à l'oxide de plomb; cette réaction est représentée d'une manière générale par la formule suivante :

$$PbO,A + HS = A,HO + PbS.$$

L'acide sulfhydrique sert, dans plusieurs cas, à hydrogéner des substances organiques; ainsi l'alloxane se transforme en alloxantine quand on le traite par l'acide sulfhydrique, comme l'ont prouvé MM. Liebig et Wœhler.

$$\underbrace{C^{8}Az^{2}H^{4}O^{10}}_{\text{Alloxane.}} + HS = \underbrace{C^{8}Az^{2}H^{5}O^{10}}_{\text{Alloxantine.}} + S.$$

Et de même l'indigo bleu se change en indigo blanc sous l'influence de l'acide sulfhydrique.



$$\underbrace{C^{16}H^{5}AzO^{2}}_{\text{Indigo bleu.}} + HS = \underbrace{C^{16}H^{6}AzO^{2}}_{\text{Indigo blanc.}} + S.$$

Un grand nombre de substances perdent leur couleur lorsqu'on les soumet à l'action de l'acide sulfhydrique; il est probable que l'acide sulfhydrique agit sur elles comme sur l'indigo, en les hydrogénant.

Nous rappelons ici que, d'après M. Zinin, l'acide sulfhydrique décompose les corps azotés qui sont produits par l'action de l'acide azotique sur les carbures d'hydrogène, et qu'il donne naissance à des alcalis organiques artificiels. Si le composé sur lequel l'azote réagit contient l'azote à l'état d'acide hypoazotique, l'alcaloïde formé n'est pas sulfuré.

$$\underbrace{C^{12}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Nitrobenzine.}} + 6HS = \underbrace{C^{12}H^{7}Az}_{\text{Aniline.}} + 4HO + S^{6}$$

Mais s'il contient l'azote à l'état d'ammoniaque, l'alcaloïde est sulfuré.

$$\underbrace{3(C^{4}H^{4}O^{2},AzH^{3})}_{\text{Ammonialdéhyde.}} + 6HS = \underbrace{C^{12}H^{13}AzS^{4}}_{\text{Thialdine.}} + 6HO + \underbrace{2(SH,AzH^{3})}_{\text{Sulfhydrate d'amm.}}$$

Quelquefois l'hydrogène sulfuré s'unit simplement à la substance avec laquelle il est en contact. (Cahours.)

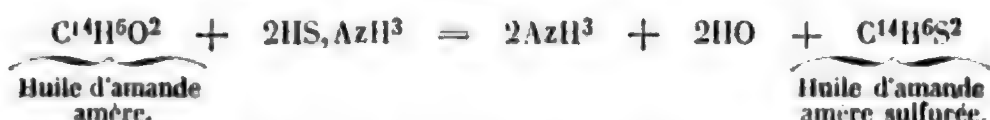
$$\underbrace{C^{14}H^{5}Az}_{\text{Benzonitrile.}} + 2HS = \underbrace{C^{14}H^{7}AzS^{2}}_{\text{Benzamide sulfurée.}}$$

L'acide sulfhydrique peut, d'après quelques chimistes, modifier les corps organiques et surtout les matières colorantes en les désoxidant ; il se produit alors de l'eau aux dépens de l'hydrogène de l'acide sulfhydrique et de l'oxigène du corps organique ; on observe en même temps un dépôt de soufre.

L'acide sulfhydrique attaque un grand nombre de corps oxigénés, chlorés ou brômés en échangeant l'oxigène, le chlore et le brôme pour du soufre ; il se forme ainsi de nouveaux corps sulfurés.

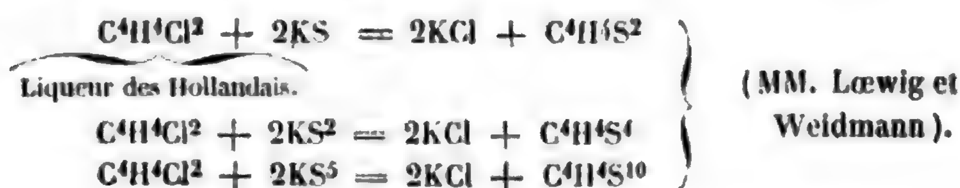
Mais lorsqu'on se propose de faire entrer du soufre dans une molécule organique, on emploie de préférence les sulfures alcalins et surtout le sulfhydrate d'ammoniaque.

C'est par cette méthode que M. Laurent a pu préparer l'huile d'amande amère sulfurée en faisant bouillir une dissolution alcoolique d'huile d'amande amère avec du sulfhydrate d'ammoniaque.



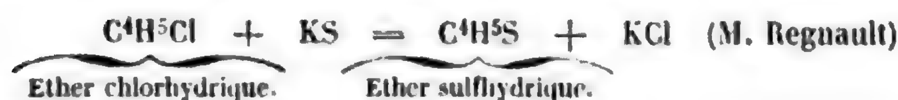
$$\underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\text{Huile d'amande amère.}} + 2HS,AzH^3 = 2AzH^3 + 2HO + \underbrace{C^{14}H^6S^2}_{\text{Huile d'amande amère sulfurée.}}$$

Une solution alcoolique de monosulfure de potassium enlève le chlore aux substances organiques chlorées et produit des corps sulfurés correspondant aux sulfures employés, comme l'ont démontré MM. Regnault, Lœwig, Weidmann et Malaguti.



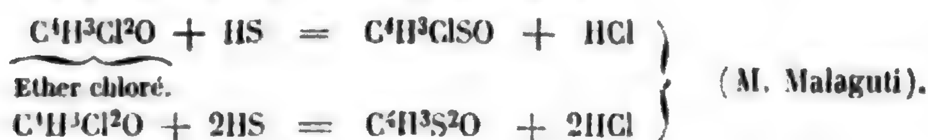
$$\underbrace{C^4H^4Cl^2}_{\text{Liqueur des Hollandais.}} + 2KS = 2KCl + C^4H^4S^2$$
$$C^4H^4Cl^2 + 2KS^2 = 2KCl + C^4H^4S^4$$
$$C^4H^4Cl^2 + 2KS^5 = 2KCl + C^4H^4S^{10}$$

(MM. Lœwig et Weidmann).



$$\underbrace{C^4H^5Cl}_{\text{Ether chlorhydrique.}} + KS = \underbrace{C^4H^5S}_{\text{Ether sulfhydrique.}} + KCl$$

(M. Regnault)



$$\underbrace{C^4H^3Cl^2O}_{\text{Ether chloré.}} + HS = C^4H^3ClSO + HCl$$
$$C^4H^3Cl^2O + 2HS = C^4H^3S^2O + 2HCl$$

(M. Malaguti).

ACIDE CHROMIQUE.

L'acide chromique à l'état libre, ou bien le mélange de chromate de potasse et d'acide sulfurique sont employés souvent pour produire des oxidations ; on doit même considérer l'acide chromique comme un oxidant très énergique. Dans la réaction de l'acide chromique sur une substance organique, l'acide chromique CrO^3 est ramené à l'état de sesquioxide de chrome Cr^2O^3. Souvent l'oxidation de la substance organique se fait avec une énergie qui détermine sa combustion complète ; ainsi, l'alcool s'enflamme instantanément lorsqu'on le met en contact avec de l'acide chromique cristallisé. Quand on parvient à modérer la rapidité

de l'oxidation, l'alcool se change d'abord en aldéhyde et ensuite en acide acétique. Tous les corps qui peuvent être considérés comme des aldéhydes, s'acidifient sous l'influence de l'acide chromique.

Les substances très oxigénées, telles que le sucre, les gommes, l'acide tartrique donnent naissance à de l'acide carbonique et à de l'acide formique.

Plusieurs carbures d'hydrogène s'acidifient également lorsqu'on les soumet à l'action de l'acide chromique.

Le stilbène $C^{28}H^{12}$ se change, d'après M. Laurent, en huile d'amande amère $C^{14}H^{6}O^{2}$, sous l'influence de l'acide chromique.

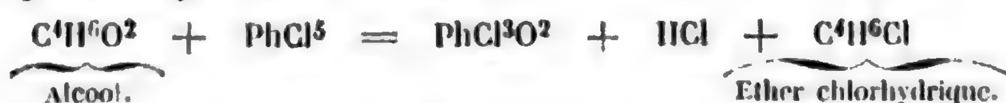
Le benzoène $C^{14}H^{8}$ se transforme sous la même influence, d'après M. Deville, en acide benzoïque $C^{14}H^{5}O^{3},HO$; dans cette réaction, il se produit en outre deux équivalents d'eau.

PERCHLORURE DE PHOSPHORE.

Le perchlorure de phosphore a été employé par M. Cahours pour modifier un grand nombre de corps organiques.

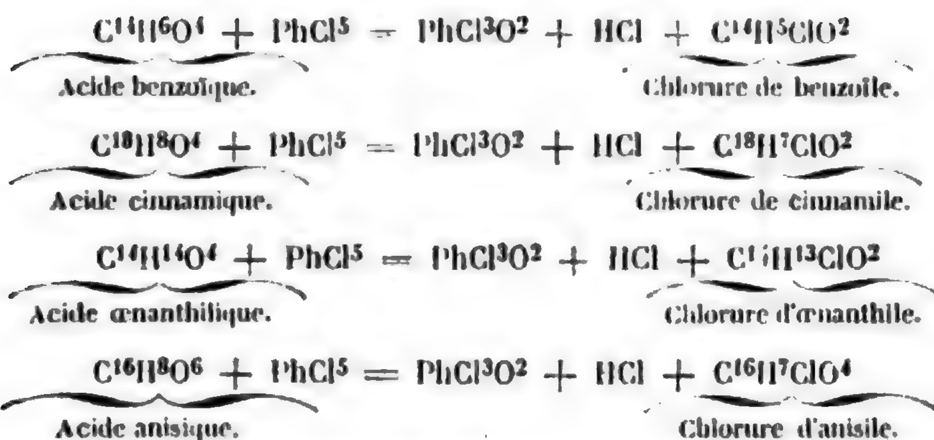
Le perchlorure de phosphore $PhCl^{5}$ paraît n'exercer aucune action sur les carbures d'hydrogène, tandis qu'il agit souvent avec énergie sur les substances oxigénées. Quand on soumet à cet agent les produits fixes et très riches en oxigène, tels que le sucre, l'amidon, la gomme, les acides tartrique, citrique, etc., on obtient des résultats très complexes, tandis qu'au contraire les substances volatiles donnent en général des résultats d'une très grande simplicité. Lorsque le perchlorure de phosphore agit sur une substance organique oxigénée, il lui enlève constamment deux molécules d'oxigène : quant aux deux molécules d'oxigène enlevées, elles peuvent être remplacées par deux molécules de chlore, ou bien n'éprouver aucun remplacement; mais, dans ce dernier cas, il se produit dans la molécule restante un phénomène de substitution régulière. Les deux exemples suivants serviront à résumer d'une manière claire ce mode d'action du perchlorure de phosphore. Nous choisirons l'huile d'amande amère comme exemple :

Si nous considérons, au contraire, un corps du groupe alcool, l'alcool vinique, par exemple, nous aurons



Les corps comparables à l'huile d'amande amère et les divers alcools se comportent exactement de la même manière.

Les acides nombreux des groupes benzoïque et acétique donnent des résultats semblables :



$$C^{14}H^6O^4 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + HCl + C^{14}H^5ClO^2$$

Acide benzoïque. — Chlorure de benzoïle.

$$C^{18}H^8O^4 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + HCl + C^{18}H^7ClO^2$$

Acide cinnamique. — Chlorure de cinnamile.

$$C^{14}H^{14}O^4 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + HCl + C^{14}H^{13}ClO^2$$

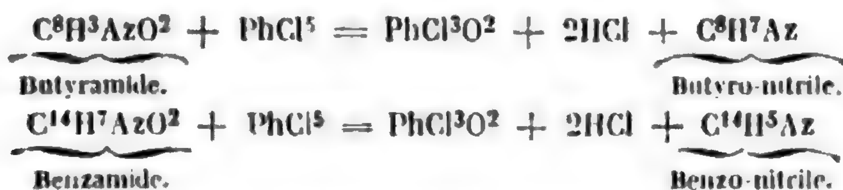
Acide œnanthilique. — Chlorure d'œnanthile.

$$C^{16}H^8O^6 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + HCl + C^{16}H^7ClO^4$$

Acide anisique. — Chlorure d'anisile.

On voit, dans les différents cas que nous venons de considérer, que la molécule organique a constamment perdu deux molécules d'oxigène qui ont servi à transformer le perchlorure de phosphore $PhCl^5$ en un corps qui a pour formule $PhCl^3O^2$. Dès lors, on se rend compte de l'inactivité du perchlorure de phosphore lorsqu'on le met en présence de corps qui ne renferment pas d'oxigène.

Les acides, les aldéhydes, les alcools ne sont pas les seuls corps oxigénés sur lesquels le perchlorure de phosphore exerce une action de cette nature; les amides, par exemple, se comportent d'une façon toute semblable. Nous prendrons comme exemple la butyramide et la benzamide :



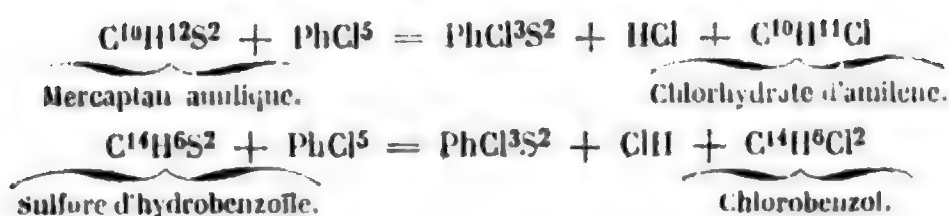
$$C^8H^9AzO^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + 2HCl + C^8H^7Az$$

Butyramide. — Butyro-nitrile.

$$C^{14}H^7AzO^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + 2HCl + C^{14}H^5Az$$

Benzamide. — Benzo-nitrile.

Mais tous les composés oxigénés volatils ne se comportent pas ainsi : si l'on prend, par exemple, un des acides hydratés que nous considérions tout à l'heure, on reconnaît que leurs éthers ne sont pas décomposés par le perchlorure de phosphore. M. Cahours, se fondant alors sur l'action réciproque du perchlorure de phosphore et de la vapeur d'eau qui donne naissance à de l'acide chlorhydrique et à du chloroxide de phosphore, est amené à conclure que le perchlorure de phosphore n'agit que sur les corps qui renferment de l'eau de combinaison, tels que les acides hydratés, ou qui du moins contiennent l'hydrogène et l'oxigène sous une forme telle, que la production de l'eau puisse facilement s'opérer. Or, l'acide sulfhydrique se comportant avec le perchlorure de phosphore de la même manière que l'eau et donnant de l'acide chlorhydrique et du chlorosulfure de phosphore, M. Cahours a dû nécessairement rechercher quel mode d'action exercerait le perchlorure de phosphore sur les composés sulfurés de nature organique. Il a reconnu par l'expérience que, dans l'action réciproque de ces corps, il se produit des phénomènes du même ordre que ceux qu'on observe avec les corps oxigénés. Ainsi l'on a :



$$C^{10}H^{12}S^2 + PhCl^5 = PhCl^3S^2 + HCl + C^{10}H^{11}Cl$$

Mercaptan amilique. — Chlorhydrate d'amilène.

$$C^{14}H^6S^2 + PhCl^5 = PhCl^3S^2 + ClH + C^{14}H^6Cl^2$$

Sulfure d'hydrobenzoïle. — Chlorobenzol.

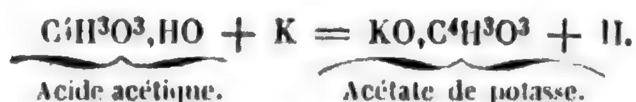
Les formules qui représentent ces réactions sont calquées sur les précédentes ; elles n'en diffèrent qu'en ce que les deux molécules d'oxigène qui opéraient la transformation de $PhCl^5$ en $PhCl^3O^2$, sont remplacées par deux molécules de soufre qui servent à transformer le perchlorure de phosphore en chlorosulfure. $PhCl^3S^2$.

Le perchlorure de phosphore est donc un réactif précieux qui forme par son contact avec les corps organiques des composés nombreux et intéressants, qui sert à la fois de désoxidant et d'agent de chloruration. En le faisant agir sur des substances organiques convenablement choisies, on peut, soit reproduire des composés connus déjà produits par d'autres méthodes, tels que le chlorure de benzoïle, l'éther chlorhydrique, etc., soit obtenir des composés entièrement nouveaux.

POTASSIUM.

Le potassium est employé souvent dans les recherches de chimie organique pour priver d'humidité les carbures d'hydrogène qui ne sont pas complétement desséchés par le chlorure de calcium ; dans ce cas, l'eau est décomposée ; il se dégage de l'hydrogène et il se forme de l'hydrate de potasse KO,HO.

Le potassium agit sur un grand nombre de substances organiques oxigénées ; il forme des sels de potasse lorsqu'on le met en présence des acides hydratés.



$$C^4H^3O^3,HO + K = KO,C^4H^3O^3 + H.$$

Acide acétique. — Acétate de potasse.

On voit que dans cette réaction le potassium ne porte son action que sur l'eau d'hydratation de l'acide, et n'agit pas sur l'oxigène contenu dans l'acide acétique anhydre.

Le potassium se comporte à peu près de la même manière, d'après les observations de M. Liebig, lorsqu'on le met en présence de l'alcool ; un équivalent d'eau se trouve décomposé, il se forme une combinaison de potasse et d'éther sulfurique, et il se dégage de l'hydrogène.

$$C^4H^6O^2 + K = H + C^4H^5O,KO.$$

Quelquefois l'action du potassium sur les composés organiques est complexe et donne naissance à des produits très intéressants ; c'est ainsi que M. Ettling a pu obtenir l'éther carbonique C^4H^5O,CO^2 en faisant agir

du potassium sur de l'éther oxalique; M. Melsens a employé dans ces derniers temps le potassium amalgamé au mercure pour décomposer certains corps chlorés et reproduire les corps hydrogénés dont ils dérivent par substitution.

En traitant le chloracétate de potasse par du potassium, M. Melsens a régénéré de l'acétate de potasse. Cette réaction remarquable est représentée par la formule suivante :

$$KO,C^4Cl^3O^3 + 3HO + K^6 = KO,C^4H^3O^3 + 3KO + 3KCl.$$

POTASSE.

La potasse est un des réactifs dont le chimiste se sert le plus fréquemment pour modifier les corps organiques; elle peut être employée en dissolution aqueuse, en dissolution alcoolique, en fusion à l'état sec, ou bien mélangée avec de la chaux et formant ce que l'on appelle de la *chaux potassée*.

Nous examinerons l'action de la potasse sur les principaux groupes de corps organiques.

Lorsqu'on fait agir sous l'influence de la chaleur la potasse caustique, ou mélangée à de la chaux, sur des matières organiques, les transformations que l'on opère sont dues en général à des phénomènes d'oxidation; l'eau de l'hydrate de potasse se trouve décomposée, il se dégage de l'hydrogène et l'oxygène se porte sur les substances organiques pour les modifier d'une manière plus ou moins profonde; la potasse se combine ordinairement avec les acides qui prennent naissance dans cette réaction.

MM. Dumas et Stas, ayant examiné l'action de la potasse caustique sur un certain nombre de corps organiques, ont reconnu qu'elle attaquait facilement les vases de verre ou de porcelaine, et que dans ces réactions il valait mieux employer un mélange à parties égales de potasse chauffée au rouge et de chaux vive réduite en poudre; ce mélange s'emploie à l'état de poudre; il est moins fusible que la potasse seule et attaque plus lentement les vases de verre ou de porcelaine.

Il résulte des observations générales faites par MM. Dumas et Stas que, sous l'influence de la chaleur et de la chaux potassée, les substances organiques qui appartiennent au groupe alcool s'oxident et donnent naissance à des acides qui restent unis à la potasse.

L'alcool donne de l'acétate de potasse:

$$C^4H^6O^2 + KO,HO = KO,C^4H^3O^3 + H^4.$$

L'esprit de bois produit du formiate de potasse.

$$C^2H^4O^2 + KO,HO = KO,C^2HO^3 + H^4.$$

L'huile de pomme de terre forme du valérianate de potasse.

$$C^{10}H^{12}O^{2} + KO,HO = KO,C^{10}H^{9}O^{3} + H^{4}.$$

L'éthal donne naissance à de l'éthalate de potasse.

$$C^{32}H^{34}O^{2} + KO,HO = KO,C^{32}H^{31}O^{3} + H^{4}.$$

Les substances organiques qui appartiennent au groupe des aldéhydes ou des hydrures s'oxident également sous l'influence de la potasse solide ou même en dissolution concentrée, et il se dégage encore de l'hydrogène.

L'aldéhyde forme de l'acétate de potasse.

$$C^{4}H^{4}O^{2} + KO,HO = KO,C^{4}H^{3}O^{3} + H^{2}.$$

L'huile d'amande amère produit du benzoate de potasse.

$$C^{14}H^{6}O^{2} + KO,HO = KO,C^{14}H^{5}O^{3} + H^{2}.$$

L'hydrure de cinnamile forme du cinnamate de potasse.

$$C^{18}H^{8}O^{2} + KO,HO = KO,C^{18}H^{7}O^{3} + H^{2}.$$

L'hydrure de salicile donne naissance à du salicilate de potasse.

$$C^{14}H^{6}O^{4} + KO,HO = KO,C^{14}H^{5}O^{5} + H^{2}.$$

Ces réactions ne sont nettes que lorsqu'on ne porte pas le mélange à une température trop élevée ; car, sous l'influence d'une chaleur rouge, ou en présence d'un excès de potasse, les corps qui se sont formés d'abord éprouvent une nouvelle décomposition ; il se dégage encore de l'hydrogène, il se forme de l'oxalate et finalement du carbonate de potasse.

A côté des phénomènes d'oxidation dont nous venons de parler viennent se placer des dédoublements très nets, qui s'opèrent sous l'influence de la potasse. Ainsi tous les éthers composés que l'on chauffe avec de la potasse donnent naissance à des sels de potasse et à de l'alcool. Dans cette réaction, la potasse détermine la fixation d'un équivalent d'eau, comme l'exprime la formule suivante :

$$\underbrace{C^{4}H^{3}O^{3},C^{4}H^{5}O}_{\text{Éther acétique.}} + KO,HO = \underbrace{KO,C^{4}H^{3}O^{3}}_{\text{Acétate de potasse.}} + \underbrace{C^{4}H^{6}O^{2}.}_{\text{Alcool.}}$$

La plupart des corps gras, chauffés avec de la potasse, se *saponifient*, c'est-à-dire se dédoublent en glycérine et en acides gras qui restent combinés à la potasse. M. Chevreul a démontré que dans la saponification d'un corps gras par un alcali, il se fixe une certaine quantité d'eau.

Il arrive quelquefois que la potasse détermine la fixation de l'eau sans opérer de dédoublement. M. Delalande a reconnu que la chaux potassée, chauffée dans un tube fermé aux deux bouts avec du camphre, change ce corps en acide campholique en déterminant la fixation d'un équivalent d'eau.

$$\underbrace{C^{20}H^{16}O^2}_{\text{Camphre.}} + KO,HO = \underbrace{KO,C^{20}H^{17}O^3}_{\text{Campholate de potasse.}}$$

Lorsqu'une substance organique est chauffée avec un excès de potasse, elle forme souvent du carbonate de potasse et un nouveau corps qui ne diffère du premier que par de l'eau et de l'acide carbonique. Ainsi, en distillant avec de la potasse des matières neutres, telles que du sucre, de la gomme, de l'amidon, etc., la potasse fixe de l'eau et de l'acide carbonique, et il se produit de l'acétone et de la métacétone (Fremy).

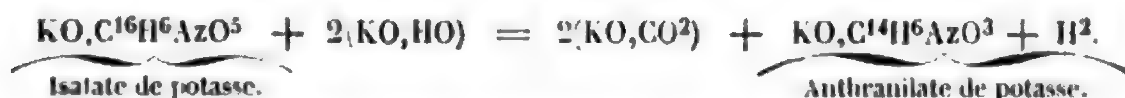
Dans ces décompositions, l'eau intervient quelquefois. M. Persoz a prouvé en effet que l'acétate de potasse chauffé avec un excès de potasse donne du carbonate de potasse et de l'hydrogène proto-carboné très pur : $KO,C^4H^3O^3 + KO,HO = 2(KO,CO^2) + 2(CH^2)$.

Les substances organiques azotées se laissent attaquer en général par la potasse avec plus de facilité que les corps non azotés. Lorsque la réaction se fait à une température modérée, il se dégage de l'ammoniaque, et il reste en combinaison avec la potasse un corps non azoté ou moins azoté que celui qui avait été soumis à l'expérience. Si la réaction se fait à une température rouge, la matière organique se décompose complétement et laisse pour résidu du cyanure de potassium.

L'action de la potasse sur l'indigo représente du reste les différents genres de phénomènes qui peuvent se manifester dans l'action des alcalis sur une substance azotée.

Lorsqu'on fait chauffer de l'indigo avec une dissolution concentrée de potasse, l'indigo $C^{16}H^5AzO^2$ s'oxide aux dépens de l'oxigène de l'eau et se transforme en isatine $C^{16}H^5AzO^4$ qui, d'après M. Laurent, reste combinée à une certaine quantité de potasse; mais en même temps l'hydrogène de l'eau décomposée réagit sur une partie de l'indigo bleu non décomposé pour le transformer en indigo blanc $C^{16}H^6AzO^2$. Sous l'influence prolongée de la potasse, l'isatine se combine à un équivalent d'eau pour former l'acide isatique, qui reste uni à la potasse et constitue l'isatate de potasse $KO,C^{16}H^6AzO^5$.

Si l'on continue à chauffer le mélange, l'isatate de potasse, en présence d'un excès de potasse, se change, d'après M. Fritzsche, en anthranilate de potasse.



$$\underbrace{KO,C^{16}H^6AzO^5}_{\text{Isatate de potasse.}} + 2(KO,HO) = 2(KO,CO^2) + \underbrace{KO,C^{14}H^6AzO^3 + H^2}_{\text{Anthranilate de potasse.}}$$

Enfin, par l'action d'une température plus élevée, l'anthranilate de potasse donne naissance à du carbonate de potasse et à de l'aniline.

$$KO,HO + \underbrace{KO,C^{14}H^6AzO^3}_{\text{Anthranilate de potasse.}} = 2(KO,CO^2) + \underbrace{C^{12}H^7Az.}_{\text{Aniline.}}$$

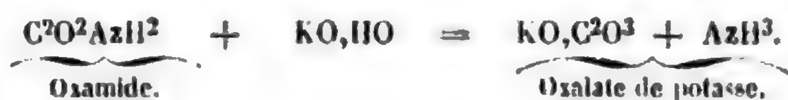
On voit par cet exemple que l'action de la potasse sur une substance

azotée peut souvent donner naissance à des réactions très compliquées.

Plusieurs substances organiques azotées produisent des alcalis organiques volatils, lorsqu'on les distille avec de la potasse ; c'est ainsi que M. Fritzsche a obtenu l'aniline en distillant l'indigo avec la potasse. M. Gerhardt a produit également par cette méthode un nouvel alcali volatil, la quinoléine, en distillant la quinine, la cinchonine ou la strychnine avec la potasse.

M. Wurtz vient également de découvrir deux nouveaux alcalis volatils en chauffant avec de la potasse les éthers cyaniques de l'alcool et de l'esprit de bois.

Si l'on met en présence de la potasse des substances organiques appartenant au groupe des amides, il se dégage, au bout d'un certain temps, de l'ammoniaque, et il se forme un acide qui reste uni à la potasse. Dans cette réaction, la potasse détermine la fixation d'un équivalent d'eau ; c'est ainsi que l'oxamide se change en acide oxalique et en ammoniaque.



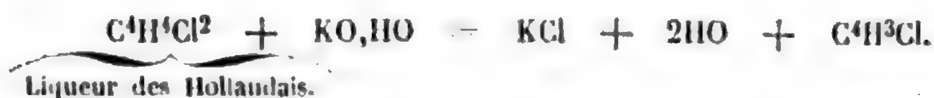
$$\underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}} + KO,HO = \underbrace{KO,C^2O^3 + AzH^3}_{\text{Oxalate de potasse.}}$$

Lorsqu'on fait agir de la potasse sur des corps organiques sulfurés, en général le soufre se combine avec le potassium pour former du sulfure de potassium, et il se produit en même temps une nouvelle substance organique qui contient moins de soufre que celle qui a été soumise à l'action de la potasse et qui souvent même n'est plus sulfurée. Dans quelques cas, le soufre s'élimine à l'état de sulfure de carbone. L'essence de moutarde donne, par son contact avec la potasse, du sulfure de carbone et un nouvel alcali organique, la sinapoline.

L'action de la potasse sur des corps organiques chlorés présente différents cas que nous devons examiner séparément.

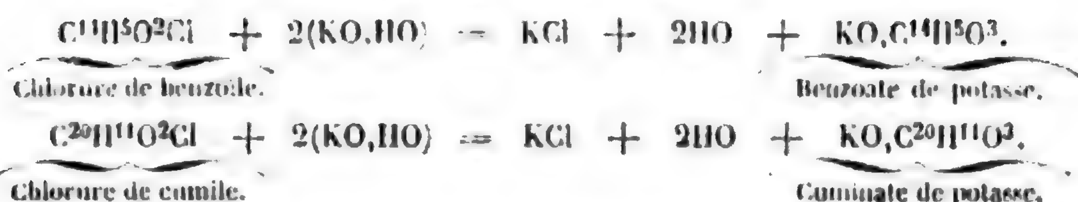
1° Un certain nombre de substances chlorées résistent à l'action de la potasse ; tels sont la plupart des composés chlorés qui dérivent des carbures d'hydrogène par substitution ; cependant cette règle n'est pas générale ;

2° Les corps chlorés non oxigénés qui résultent de la combinaison du chlore avec un carbure d'hydrogène, perdent une partie de leur chlore à l'état d'acide chlorhydrique, lorsqu'on les traite par de la potasse, surtout en dissolution alcoolique ;



$$\underbrace{C^4H^4Cl^2}_{\text{Liqueur des Hollandais.}} + KO,HO = KCl + 2HO + C^4H^3Cl.$$

3° Un certain nombre de composés chlorés se comportent, en présence de la potasse, comme de véritables chlorures de métalloïdes ; il se forme du chlorure de potassium, de l'eau et un acide oxigéné qui reste uni à la potasse.



$$\underbrace{C^{14}H^5O^2Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + 2(KO,HO) = KCl + 2HO + \underbrace{KO,C^{14}H^5O^3}_{\text{Benzoate de potasse.}}$$

$$\underbrace{C^{20}H^{11}O^2Cl}_{\text{Chlorure de cumile.}} + 2(KO,HO) = KCl + 2HO + \underbrace{KO,C^{20}H^{11}O^3}_{\text{Cuminate de potasse.}}$$

Lorsqu'on soumet à l'action de la potasse un composé chloré contenant plusieurs équivalents de chlore, la potasse n'attaque souvent qu'un seul équivalent de chlore, comme l'a prouvé M. Laurent, et l'on obtient un acide qui est encore chloré;

$$C^{20}Cl^6O^4 + 2(KO,HO) = KCl + 2HO + KO,C^{20}Cl^5O^5.$$

4° Les corps organiques chlorés peuvent s'hydrater sous l'influence de la potasse sans perdre du chlore.

$$\underbrace{C^{16}H^4ClAzO^4}_{\text{Isatine monochlorée.}} + KO,HO = \underbrace{KO,C^{16}H^5ClAzO^5}_{\text{Isatate de potasse monochloré.}}$$

Ce que nous venons de dire de l'action de la potasse sur les corps organiques chlorés est applicable aux corps brômés.

Il peut arriver enfin que la potasse fasse éprouver simplement aux corps organiques une modification isomérique. Quand on laisse en contact pendant quelque temps de la potasse et de l'essence d'amande amère brute, on voit cette dernière substance se transformer en un corps cristallin, la benzoïne, qui est isomérique avec l'essence d'amande amère. M. Fownes a reconnu également que, sous l'influence de la potasse, la furfuramide se change en un corps isomérique qui est la furfurine.

Les généralités que nous venons de présenter sur l'action du potassium et de la potasse sur les substances organiques, doivent être également appliquées à l'action du sodium et de la soude sur les mêmes substances.

AMMONIAQUE.

L'ammoniaque peut agir sur les corps organiques comme alcali et opérer quelques uns des dédoublements que nous avons décrits en traitant de la potasse; elle peut aussi, comme la potasse, déterminer l'oxidation de quelques substances organiques : ainsi, en présence de l'air, l'ammoniaque transforme, comme la potasse, le tannin en une substance brune.

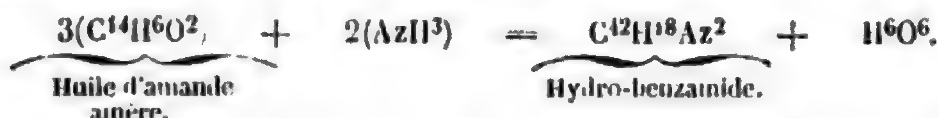
Mais l'action de l'ammoniaque sur les corps organiques est surtout importante à considérer, lorsqu'elle a pour résultat de produire de nouvelles substances azotées.

Lorsqu'on traite l'éther oxalique par l'ammoniaque, il se forme, comme l'a reconnu M. Liebig, un précipité cristallin d'oxamide.

$$\underbrace{C^4H^5O,C^2O^3}_{\text{Éther oxalique.}} + AzH^3 = C^4H^6O^2 + \underbrace{C^2O^2AzH^3.}_{\text{Oxamide.}}$$

L'oxamide qui s'est formée dans cette réaction est un véritable corps organique azoté.

L'huile d'amande amère que l'on soumet à l'action de l'ammoniaque donne naissance, d'après M. Laurent, à un corps azoté, qui est l'hydrobenzamide.



$$\underbrace{3(C^{14}H^6O^2)}_{\text{Huile d'amande amère.}} + 2(AzH^3) = \underbrace{C^{42}H^{18}Az^2}_{\text{Hydro-benzamide.}} + H^6O^6.$$

L'acide cyanique se combine avec l'ammoniaque et forme, d'après les belles observations de M. Wœhler, de l'urée artificielle.

$$\underbrace{C^2AzO}_{\text{Acide cyanique.}} + AzH^3 + HO = \underbrace{C^2Az^2H^4O^2.}_{\text{Urée.}}$$

L'ammoniaque agit souvent sur les corps organiques chlorés et produit des corps azotés. Le chlorure de benzoïle se change en benzamide sous l'influence de l'ammoniaque.

$$\underbrace{C^{14}H^5O^2Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + 2AzH^3 = \underbrace{C^{14}H^7O^2Az}_{\text{Benzamide.}} + AzH^3,HCl.$$

Les corps azotés qui dans les exemples précédents ont pris naissance sous l'influence de l'ammoniaque appartiennent à la classe des *amides*.

Il existe dans les plantes un certain nombre de corps incolores qui, par l'action de l'oxigène et de l'ammoniaque, se transforment en substances colorantes qui contiennent alors l'azote de l'ammoniaque.

D'après les observations de Robiquet, l'orcine, substance incolore et non azotée, peut se combiner à la fois à l'oxigène et à l'ammoniaque pour se transformer en une substance colorante, qui est l'orcéine.

$$\underbrace{C^{16}H^{11}O^7}_{\text{Orcine.}} + O^5 + AzH^3 = \underbrace{C^{16}H^9O^7Az}_{\text{Orcéine.}} + 5HO.$$

Il est probable qu'un grand nombre de principes colorés se forment dans des circonstances semblables. Ainsi M. Stas a prouvé que la phlorizine se change, en présence de l'air et de l'ammoniaque, en phlorizéine. M. Erdman a reconnu que sous les mêmes influences l'hématine se transforme en hématéine.

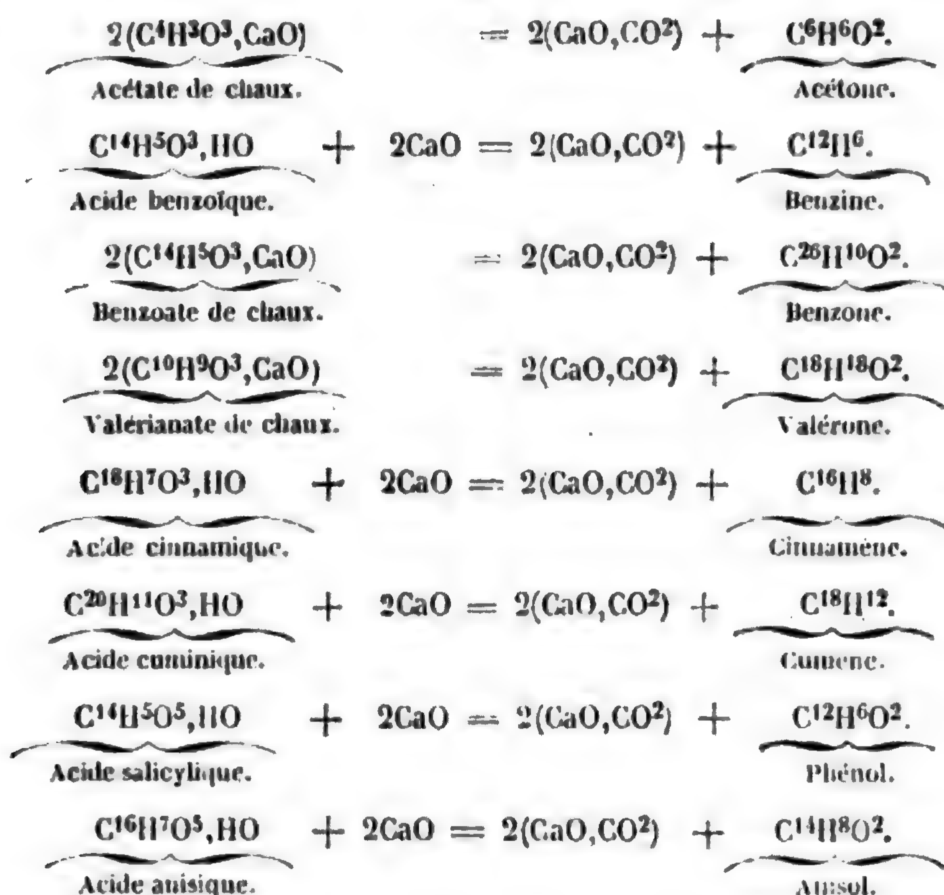
L'ammoniaque est donc un réactif employé dans les recherches de chimie organique pour produire des corps azotés.

CHAUX ET BARITE.

La chaux et la barite sont employées quelquefois, comme la potasse et la soude, pour opérer des dédoublements. Ainsi la saponification, c'est-

à-dire la transformation d'un corps gras en acide gras et en glycérine, se fait avec autant de facilité au moyen de la chaux et de la barite qu'avec la potasse.

On se sert en général de la chaux ou de la barite pour décomposer les acides organiques, leur enlever de l'acide carbonique et obtenir des produits volatils qui ne diffèrent des acides que par de l'acide carbonique.



$$\underbrace{2(C^4H^3O^3,CaO)}_{\text{Acétate de chaux.}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^6H^6O^2.}_{\text{Acétone.}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^5O^3,HO}_{\text{Acide benzoïque.}} + 2CaO = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{12}H^6.}_{\text{Benzine.}}$$

$$\underbrace{2(C^{14}H^5O^3,CaO)}_{\text{Benzoate de chaux.}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{26}H^{10}O^2.}_{\text{Benzone.}}$$

$$\underbrace{2(C^{10}H^9O^3,CaO)}_{\text{Valérianate de chaux.}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{18}H^{18}O^2.}_{\text{Valérone.}}$$

$$\underbrace{C^{18}H^7O^3,HO}_{\text{Acide cinnamique.}} + 2CaO = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{16}H^8.}_{\text{Cinnamène.}}$$

$$\underbrace{C^{20}H^{11}O^3,HO}_{\text{Acide cuminique.}} + 2CaO = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{18}H^{12}.}_{\text{Cumène.}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^5O^5,HO}_{\text{Acide salicylique.}} + 2CaO = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{12}H^6O^2.}_{\text{Phénol.}}$$

$$\underbrace{C^{16}H^7O^5,HO}_{\text{Acide anisique.}} + 2CaO = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{14}H^8O^2.}_{\text{Anisol.}}$$

La margarone ne diffère de l'acide margarique que par de l'acide carbonique, comme l'a démontré M. Bussy.

La chaux et la barite peuvent, dans certaines circonstances, fixer de l'acide carbonique à une température peu élevée; M. Schunck a reconnu, en effet, que la lécanorine que l'on fait bouillir avec du lait de chaux donne naissance à du carbonate de chaux et à de l'orcine.

La chaux sert, dans les analyses organiques, pour la détermination du chlore; toute matière organique chlorée que l'on chauffe avec de la chaux portée au rouge, se trouve décomposée; son chlore s'unit au calcium pour former du chlorure de calcium dont on apprécie la proportion par la méthode que nous avons décrite.

OXIDES DE PLOMB ET DE MERCURE.

MM. Robiquet, Bussy et Simon se sont servis, dans ces derniers temps, des oxides de plomb et de mercure récemment précipités pour enlever le soufre à certains corps organiques sulfurés.

D'après M. Simon, l'essence de moutarde que l'on met en contact avec l'hydrate d'oxide de plomb, se désulfure complétement et se change en sinapoline.

MM. Bussy et Robiquet ont prouvé également que lorsqu'on broie avec de l'oxide de mercure récemment précipité la combinaison cristalline que l'essence de moutarde forme avec l'ammoniaque, tout le soufre contenu dans cette combinaison s'unit au mercure pour produire du sulfure de mercure, et l'on obtient un alcali organique qui a été nommé sinamine.

PEROXIDES DE PLOMB ET DE MANGANÈSE.

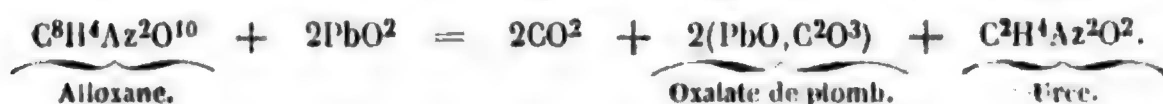
Le peroxide de plomb (oxide puce, acide plombique) est employé dans les recherches chimiques pour produire des oxidations.

D'après les observations de M. Persoz, la plupart des acides fortement oxigénés, tels que les acides tartrique, citrique, malique, sont décomposés souvent à froid, par l'acide plombique, et produisent de l'acide carbonique et de l'acide formique qui restent en combinaison avec le protoxide de plomb.

Certains corps neutres, comme le glucose, éprouvent, d'après M. Surenburg, une décomposition semblable.

Les substances azotées sont, en général, facilement altérées par l'acide plombique.

L'alloxane se transforme, sous l'influence de ce réactif, en urée et produit en même temps de l'acide carbonique et de l'oxalate de plomb :



$$\underbrace{C^8H^4Az^2O^{10}}_{\text{Alloxane.}} + 2PbO^2 = 2CO^2 + \underbrace{2(PbO,C^2O^3)}_{\text{Oxalate de plomb.}} + \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}}.$$

L'acide urique se change en allantoïne et en acide carbonique :

$$\underbrace{C^{10}H^4Az^4O^6}_{\text{Acide urique.}} + 2HO + 2PbO^2 = 2CO^2 + \underbrace{C^8H^6Az^4O^6}_{\text{Allantoïne.}} + 2PbO.$$

L'allantoïne donne, sous la même influence, de l'urée et de l'acide oxalique :

$$\underbrace{C^8H^6Az^4O^6}_{\text{Allantoïne.}} + 2HO + 2PbO^2 = \underbrace{2(C^2H^4Az^2O^2)}_{\text{Urée.}} + \underbrace{2(PbO,C^2O^3)}_{\text{Oxalate de plomb.}}.$$

Toutes ces réactions ontété observées par MM. Liebig et Wœhler.

Le peroxide de manganèse peut, dans bien des cas, agir sur les sub-

stances organiques comme l'acide plombique; seulement son action est moins énergique; si l'on veut en augmenter l'intensité, on chauffe la substance organique avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxide de manganèse; presque tous les corps organiques donnent de l'acide formique sous l'influence de ce mélange.

Le permanganate de potasse agit comme un oxidant énergique sur un grand nombre de substances organiques; il décompose presque tous les acides en produisant de l'acide formique, de l'acide oxalique et de l'acide carbonique.

CHLORURE DE CALCIUM.

Le chlorure de calcium n'est employé, en chimie organique, que pour déshydrater les substances liquides : comme le chlorure de calcium dégage par la chaleur l'eau qu'il a absorbée, les substances, une fois desséchées, doivent être décantées et distillées à part; il faut se garder d'effectuer la distillation sur le chlorure de calcium même, car alors la substance reprendrait l'eau que le chlorure de calcium avait d'abord absorbée. Toutefois les substances très volatiles peuvent être distillées sur du chlorure de calcium.

Plusieurs corps organiques, tels que l'alcool, l'esprit de bois, contractent des combinaisons définies avec le chlorure de calcium; ces composés ont été surtout étudiés par MM. Graham et Kane.

CHLORURE DE ZINC.

Le chlorure de zinc a été employé pour la première fois par M. Masson dans les recherches de chimie organique; ce réactif peut devenir un agent précieux et servir à déshydrater les corps organiques; il remplace, dans certains cas, l'acide sulfurique et même l'acide phosphorique anhydre.

M. Masson a reconnu qu'en chauffant de l'alcool avec du chlorure de zinc, on obtient de l'éther et deux nouveaux carbures d'hydrogène qui paraissent être isomériques avec le gaz oléfiant.

M. Gerhardt a déshydraté complétement le camphre, au moyen du chlorure de zinc et l'a transformé en camphogène.

Avec le même agent, M. Balard a décomposé l'huile de pomme de terre en eau, qui a été absorbée par le chlorure de zinc, et en un carbure d'hydrogène, l'amylène, qui est représenté par la formule $C^{10}H^{10}$.

FERMENTS.

Parmi les agents que le chimiste emploie pour modifier les substances organiques, il n'en est pas dont l'action soit à la fois plus curieuse et plus importante que celle des ferments.

Nous examinerons plus loin avec détail les circonstances qui caractérisent les principales fermentations; notre but est de présenter seulement ici quelques généralités qui s'appliquent à toutes les espèces de fermentations.

La plupart des substances organiques se conservent indéfiniment lorsqu'on les préserve du contact de l'air et de l'humidité; il en est même qui peuvent se conserver sans altération lorsqu'on les dissout dans de l'eau distillée; mais il existe un certain nombre de corps organiques qui éprouvent une décomposition spontanée lorsqu'on les abandonne au contact de l'air et de l'humidité; ils absorbent alors l'oxigène, dégagent de l'acide carbonique, souvent des carbures d'hydrogène et finissent par se détruire complétement.

Les corps qui se décomposent ainsi sont, en général, ceux qui contiennent de l'azote au nombre de leurs éléments et qui n'affectent pas de formes cristallines déterminées; nous citerons surtout les matières albumineuses que l'on trouve dans les animaux ou dans les végétaux, la fibrine, le caséum, etc.

Les substances qui s'altèrent spontanément présentent la propriété bien curieuse de déterminer par leur présence la décomposition des corps organiques qui, à l'état de pureté, se seraient conservés sans altération. C'est ainsi que le sucre se change en alcool et en acide carbonique, sous l'influence de la levure de bière. L'amygdaline se transforme en glucose, en acide prussique, en acide formique et en huile d'amande amère, lorsqu'on la met en présence de la synaptase, etc. Cette décomposition d'une substance organique, sous l'influence d'un autre corps qui n'agit que par sa présence, a reçu le nom de *fermentation*. On appelle *ferment* le corps qui détermine la décomposition.

La fermentation se produit dans des circonstances que nous allons faire connaître.

Une fermentation ne se manifeste que sous l'influence de l'air; mais lorsqu'elle est une fois commencée, elle peut continuer sans le contact de l'oxigène. Ce fait a été mis hors de doute par M. Gay-Lussac, au moyen de l'expérience suivante :

Des grains de raisin intacts furent introduits dans une éprouvette renversée sur le mercure et contenant de l'acide carbonique; ce gaz fut renouvelé à plusieurs reprises, afin que tout l'air adhérant aux grains de raisin pût être chassé complétement; on écrasa ensuite, au moyen d'une baguette de verre, les grains qui se trouvaient dans l'éprouvette, en ayant le soin d'éviter la rentrée de l'air; la matière azotée contenue dans le

grain de raisin fut mise ainsi en présence du sucre et cependant le suc put être conservé pendant plusieurs jours sans éprouver de fermentation; mais au moment où on laissa entrer quelques bulles d'air dans l'éprouvette, la fermentation du suc commença et se continua même jusqu'à ce que tout le sucre fût détruit.

Pour expliquer ce phénomène, il suffit d'admettre que la substance azotée qui préexiste dans le raisin n'est pas un ferment, mais qu'elle peut le devenir par le contact de l'air. On sait, du reste, que si, par une cause accidentelle, la pulpe d'un fruit se trouve ouverte et que l'air y pénètre, la fermentation s'y détermine aussitôt.

On doit donc admettre avec M. Gay-Lussac que l'air est indispensable pour commencer une fermentation.

Une température de 20° à 25° favorise beaucoup les fermentations, tandis que le froid les retarde et souvent même les arrête : aussi les fermentations se produisent-elles facilement en été et sont-elles au contraire très rares en hiver.

Tous les agents qui tendent à modifier les ferments s'opposent, en général, à la fermentation.

Les corps azotés de nature albumineuse se coagulent lorsqu'on les soumet à l'action d'une température de 70° à 80°; on comprend donc que la fermentation s'arrête dès qu'on porte à l'ébullition une liqueur qui fermente.

En s'appuyant sur les principes précédents, on est parvenu à conserver pendant plusieurs années des substances alimentaires qui, dans les circonstances ordinaires, éprouvent une fermentation rapide. Pour les conserver, on les prive du contact de l'air, et, de plus, on les soumet à une température qui détermine la coagulation des substances albumineuses qu'elles contiennent.

Les acides introduits dans une liqueur en arrêtent la fermentation lorsque le ferment qui s'y trouve est coagulé par cet acide. Les acides coagulant le caséum arrêtent la fermentation du lait.

Les alcalis, les carbonates alcalins employés en quantité suffisante, décomposent quelquefois les ferments et s'opposent à leur action. Dans la fermentation en grand des mélasses, il n'est pas rare de voir les sels alcalins se changer en carbonates alcalins et s'opposer alors à la fermentation; pour l'exciter de nouveau, il suffit d'ajouter dans la liqueur une certaine quantité d'acide.

Les substances dites *antiseptiques*, telles que la créosote, l'essence de térébenthine, l'alcool, préservent les substances animales de la décomposition en agissant sur l'albumine et en déterminant sa coagulation.

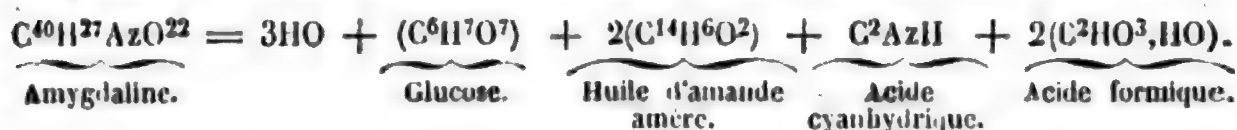
Les matières organiques éprouvent, sous l'influence des ferments, des décompositions qui varient avec leur nature.

Les substances qui appartiennent au groupe des sucres se dédoublent par l'action du ferment en alcool et en acide carbonique.

$$\underbrace{C^{12}H^{11}O^{11}}_{\text{Sucre de canne.}} + HO = \underbrace{2(C^4H^6O^2)}_{\text{Alcool.}} + (CO^2)^4.$$

Dans cette réaction, le ferment détermine la fixation d'un équivalent d'eau.

L'amygdaline se dédouble également, sous l'influence d'un ferment qu'on appelle la synaptase, en quatre corps qui sont l'acide formique le glucose, l'huile d'amande amère et l'acide cyanhydrique.



$$\underbrace{C^{40}H^{27}AzO^{22}}_{\text{Amygdaline.}} = 3HO + \underbrace{(C^6H^7O^7)}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{2(C^{14}H^6O^2)}_{\text{Huile d'amande amère.}} + \underbrace{C^2AzH}_{\text{Acide cyanhydrique.}} + \underbrace{2(C^2HO^3,HO)}_{\text{Acide formique.}}.$$

Les dédoublements sont quelquefois accompagnés d'un dégagement d'hydrogène et d'acide carbonique. Ainsi le sucre, dans certains cas, donne naissance à de l'acide butyrique, à de l'acide carbonique et à de l'hydrogène. (MM. Gélis et Pelouze.)

$$\underbrace{C^{12}H^{11}O^{11}}_{\text{Sucre de canne.}} + HO = \underbrace{C^8H^7O^3,HO}_{\text{Acide butyrique.}} + 4CO^2 + H^4.$$

Quand les décompositions sont très complexes, elles sont accompagnées d'un dégagement d'ammoniaque et d'acide sulfhydrique; il est difficile alors de les représenter par des équations.

Avant de produire des dédoublements, les ferments opèrent quelquefois des phénomènes d'hydratation; ainsi le sucre de canne $C^{12}H^{11}O^{11}$ se transforme, sous l'influence des ferments, en glucose $C^{12}H^{14}O^{14}$ avant de se dédoubler définitivement en alcool et en acide carbonique. Il arrive souvent que, par l'action des ferments, un corps organique éprouve simplement une transformation isomérique qui modifie son équivalent sans altérer sa composition centésimale. Dans la fermentation lactique, le glucose anhydre $C^{12}H^{12}O^{12}$ se change en acide lactique qui a pour formule $C^6H^5O^5,HO$.

Les différentes transformations qui caractérisent la fermentation pectique sont dues également à des modifications isomériques produites sous l'influence d'un ferment.

L'action des ferments ne se borne pas à dédoubler les corps, à les hydrater, à leur faire éprouver des transformations isomériques; elle peut déterminer, au contact de l'air, leur combustion lente. On peut même dire qu'aucune substance organique n'échappe à ce genre de décomposition qui caractérise les phénomènes généraux connus sous le nom de *pourriture*.

La pourriture est donc une combustion lente qui est déterminée par l'action de certaines substances azotées agissant comme ferment : dans cette combustion lente, comme dans les combustions ordinaires, l'oxigène est absorbé, se porte sur l'hydrogène et le carbone de la matière organique pour former de l'eau et de l'acide carbonique.

Les sels organiques eux-mêmes éprouvent une véritable combustion, quand on les abandonne au contact de l'air, en présence d'une substance azotée, et laissent des résidus de carbonates comme dans les combustions ignées. Ainsi toute matière organique trouve en général à côté d'elle, dans l'organisation végétale, un principe azoté qui peut, à la longue, la décomposer et transformer ses éléments en eau, en acide carbonique et en ammoniaque. Nous reviendrons sur ces considérations importantes en traitant de la théorie des engrais.

Quelquefois les phénomènes d'oxidation produits par les ferments sont très simples et peuvent être représentés par des formules; ainsi, sous l'influence de la levure de bière et en présence de l'air, l'alcool se transforme en acide acétique.

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + O^4 = \underbrace{C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acide acétique.}} + H^2O^2.$$

Plusieurs espèces différentes de matières azotées peuvent produire la même fermentation; la fermentation alcoolique est opérée par un grand nombre de substances azotées; mais il arrive ordinairement qu'une sorte de fermentation exige un ferment spécial; la fermentation lactique, par exemple, ne pourrait se produire avec l'agent qui détermine la fermentation pectique, et réciproquement. La fermentation de l'amygdaline demande également un ferment particulier.

Nous avons dit qu'un ferment est de sa nature éminemment altérable; aussi pendant la fermentation il éprouve presque constamment des modifications et peut faire subir alors aux corps avec lesquels on le met en contact, des transformations très différentes et qui correspondent aux états dans lesquels il se trouve. Le même ferment, suivant son altération, fait éprouver au sucre les modifications suivantes :

1° Fermentation alcoolique, caractérisée par le dédoublement du sucre en alcool et en acide carbonique;

2° Fermentation lactique, caractérisée par la transformation du sucre en un acide isomérique avec le glucose;

3° Fermentation butyrique, caractérisée par un dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène, et par la formation d'un acide volatil qui est l'acide butyrique;

4° Fermentation visqueuse, caractérisée par une production de mannite et d'une substance mucilagineuse isomérique avec le sucre (Pelouze); dans cette fermentation il se dégage de l'hydrogène.

Il résulte de recherches récentes, que, lorsqu'on veut étudier les changements qu'un ferment produit sur un corps, il faut toujours tenir compte de l'état du ferment que l'on emploie et s'assurer que pendant l'opération le ferment n'éprouve pas de modifications; autrement, au lieu d'avoir le résultat de l'action d'un seul ferment sur une matière orga-

nique, on n'aurait que les produits compliqués provenant de l'action d'une série de ferments agissant chacun différemment. (Boutron et Fremy.)

Tels sont les principaux réactifs qu'emploie le chimiste, non seulement pour modifier les substances organiques, mais pour reproduire artificiellement un certain nombre de corps qui existent dans l'organisation végétale ou animale. Nous renvoyons, pour plus de détails, à un article intéressant que M. Gerhardt a publié sur le même sujet dans son *Traité de chimie organique*.

Nous citerons, en terminant ces généralités, quelques exemples de reproductions artificielles de corps organiques.

Les chimistes n'extraient plus des fourmis l'acide que sécrètent ces insectes ; ils le préparent avec facilité en soumettant à l'action de l'acide sulfurique et du peroxide de manganèse le sucre, la fécule ou la gomme.

L'acide oxalique employé maintenant en si grande quantité dans les fabriques de toiles peintes, n'est plus retiré des *oxalis* ou des *rumex ;* on le produit à très bon compte en traitant, par l'acide azotique, l'amidon ou le sucre.

La préparation de l'urée au moyen de l'urine, qui était une préparation à la fois difficile et repoussante, s'exécute actuellement d'une manière facile, en mettant du cyanate de potasse en contact avec le sulfate d'ammoniaque. (Liebig.)

L'acide succinique, qui ne s'obtenait autrefois qu'en attaquant le succin par l'acide azotique, peut être préparé en faisant réagir de l'acide azotique sur différents corps gras.

L'acide butyrique que l'on extrait difficilement des produits de la saponification du beurre, se produit artificiellement dans la fermentation du glucose. (Gélis et Pelouze.)

L'acide du lait, l'acide lactique, s'obtient maintenant en faisant fermenter certains corps neutres, tels que le glucose, le sucre de lait, les gommes, etc.

Le sucre de fruit, le glucose, ne se retire plus des fruits ; on le produit pour les besoins de l'industrie, qui en consomme de grandes quantités, en traitant l'amidon par l'acide sulfurique.

On voit donc que le chimiste, à l'aide de ces réactifs, peut reproduire artificiellement des principes immédiats qui se sont formés dans l'organisation végétale ou animale. Le nombre de ces reproductions artificielles de corps organiques augmente chaque jour, et leur étude constitue aujourd'hui un des points les plus intéressants de la chimie.

CARACTÈRES QUI SERVENT A DÉTERMINER SI UNE MATIÈRE ORGANIQUE DOIT ÊTRE CONSIDÉRÉE COMME UNE ESPÈCE.

Avant de soumettre une substance organique aux différents réactifs dont nous venons d'examiner l'action d'une manière générale, il est indispensable de déterminer si cette substance est un principe immédiat pur, ou une combinaison en proportion définie de deux ou plusieurs corps, ou si elle doit être considérée comme un mélange de deux ou plusieurs principes immédiats. Dans ce dernier cas, en effet, les réactifs agiraient sur elle d'une manière complexe, et ses dédoublements ne présenteraient rien de net.

Les chimistes se servent de différentes méthodes pour déterminer la pureté d'un principe immédiat. Nous parlerons ici des plus importantes.

1° On a souvent recours à la détermination de la forme cristalline ; il est difficile d'admettre, en effet, qu'une substance qui cristallise d'une manière régulière et avec une forme constante, ne soit pas absolument pure.

Lorsque la substance que l'on examine ne cristallise pas facilement et qu'elle est acide ou basique, on peut l'engager en combinaison et produire alors des composés salins qui affectent des formes régulières.

2° Quand un principe immédiat est volatil, la constance de son point d'ébullition est un signe certain de sa pureté ; c'est ainsi que l'alcool entre toujours en ébullition à 78°,4 et l'éther sulfurique à 35°,6. Pour soumettre une substance organique à cette épreuve, on l'introduit dans une petite cornue tubulée en verre qui communique avec un ballon également tubulé (Pl. 36, *fig.* 1) ; on engage dans la tubulure de la cornue un thermomètre qui est fixé dans un bouchon et qui plonge dans le liquide ; on chauffe la cornue avec quelques charbons ou au moyen d'une lampe à alcool, de manière à faire entrer le liquide en ébullition, et l'on note le degré du thermomètre ; si la substance que l'on examine est pure, pendant toute la durée de l'ébullition la température reste constante. Si au contraire la colonne thermométrique éprouve des variations, c'est que le liquide n'est pas pur. Cependant il y a quelques exceptions à cette règle ; elles se constatent surtout sur certains acides qui se déshydratent par la chaleur, comme les acides succinique, œnanthique, etc. ; le point d'ébullition s'élève à mesure que l'acide perd son eau.

3° Lorsque le principe immédiat est solide et fusible, on peut reconnaître sa pureté, comme l'a démontré M. Chevreul, en appréciant son point de fusion ou son point de solidification. Quand un principe immédiat est pur, en le préparant par des méthodes très différentes, il doit toujours présenter le même point de fusion. C'est ainsi que l'acide margarique fond toujours à 60°, quel que soit son mode de préparation, et que l'acide stéarique présente également un point de fusion constant qui est de 70°.

Pour déterminer le point de fusion d'un corps organique, on l'introduit dans un petit tube en verre très mince que l'on plonge dans un bain d'eau froide dont on élève peu à peu la température en y ajoutant de l'eau chaude. Une première observation ne donne qu'une indication approximative; mais trois ou quatre observations successives donnent, en général, un résultat exact. La température du bain est indiquée par un thermomètre qui sert en même temps à agiter le liquide.

Pour déterminer le point de solidification d'une substance organique, on introduit cette substance dans un tube de verre, et on la chauffe avec précaution: quand elle est fondue, on y plonge un thermomètre, et l'on suit avec attention les degrés qu'il indique; la colonne de mercure s'abaisse à mesure que la substance se refroidit, et au moment où la solidification commence, la colonne reste stationnaire pendant quelques secondes; c'est ce degré qu'il faut prendre et qui donne le point de solidification: lorsque la plus grande partie de la masse se solidifie, il se produit un dégagement de chaleur qui fait souvent remonter la colonne thermométrique de plusieurs degrés.

4° Quand une substance organique peut entrer en combinaison, il est toujours facile d'en constater la pureté en observant ses caractères avant et après la combinaison; elle doit, dans les deux cas, se présenter avec des propriétés identiques. L'acide margarique, par exemple, forme avec la potasse un sel que l'on peut purifier facilement, et qui est remarquable par sa belle cristallisation. Pour s'assurer de la pureté de l'acide margarique, on pourra donc combiner cet acide avec la potasse, faire cristalliser le margarate de potasse, séparer l'acide margarique de sa combinaison avec la base et déterminer ensuite ses propriétés; si cet acide est fusible à 60°, s'il a la même composition élémentaire que l'acide margarique, s'il a la même solubilité dans l'alcool et l'éther, etc., c'est que la substance que l'on a examinée est de l'acide margarique pur.

5° L'analyse élémentaire d'un corps organique est employée, dans un grand nombre de cas, pour reconnaître la pureté d'un principe immédiat; en le préparant, en effet, par différentes méthodes, il doit contenir toujours les mêmes proportions de carbone, d'hydrogène, d'oxigène et d'azote. Si ces proportions viennent à changer, c'est que le corps n'est pas pur; il faut le soumettre alors à de nouvelles purifications.

6° On doit à M. Chevreul une excellente méthode qui sert principalement pour apprécier la pureté d'un principe immédiat qui ne pourrait pas être soumis aux épreuves précédentes, et qui ne serait ni cristallisable, ni fusible, ni volatil; cette méthode est connue sous le nom de *méthode des dissolvants;* elle a été employée par M. Chevreul, non seulement pour déterminer si une substance organique doit être considérée comme une espèce pure, mais encore pour isoler des principes immédiats nouveaux.

Le principe de cette méthode peut être exprimé de la manière suivante :

On prend un poids déterminé d'une substance organique A qui exige 100 parties d'un liquide B pour être dissous. On la met avec 10 parties du liquide B. Lorsqu'on juge que la dissolution est saturée, on la décante et l'on verse sur le résidu 10 parties de B. On obtient une seconde dissolution, qu'on décante comme la première ; on continue d'opérer ainsi jusqu'à ce que la substance A soit entièrement dissoute, ou jusqu'à ce qu'elle cesse de céder quelque chose au liquide B. Enfin, on traite la substance de la même manière par des liquides C, D, E, etc., qui peuvent être de l'alcool, de l'éther, de l'esprit de bois, etc.

Il pourra se présenter deux cas :

1° Toutes les solutions que la substance A aura fournies avec un même liquide seront identiques ; elles contiendront la même quantité de corps solide jouissant des mêmes propriétés, et alors la substance A sera un principe immédiat pur ou une combinaison de deux ou plusieurs principes immédiats ; et la probabilité qu'on aura de considérer comme telle la substance A sera d'autant plus forte que cette substance aura été soumise à l'action d'un plus grand nombre de dissolvants ou à l'action d'un même dissolvant dans un plus grand nombre de circonstances variées.

2° La substance A ne sera pas dissoute en totalité, ou, si elle est dissoute entièrement, toutes les dissolutions qu'elle aura données successivement ne seront pas identiques ; elles différeront par la proportion de la matière dissoute, par la couleur, l'odeur, etc.

Dans ce cas, la substance A ne sera pas un principe immédiat pur.

C'est cette méthode qui a permis à M. Chevreul d'isoler quatre espèces de sels qu'il serait presque impossible de séparer autrement, savoir : le butyrate de barite, le caproate de barite, le caprate de barite et le butyrate double de barite et de chaux.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

On a essayé pendant longtemps d'analyser les matières organiques en les soumettant à l'action d'une température élevée et en déterminant la nature des corps pyrogénés qui prennent naissance ; mais il est facile de comprendre que ces expériences n'aient donné aucun résultat satisfaisant. En effet, le nombre, la composition, la nature même des corps pyrogénés varient avec la température à laquelle a été soumise la substance qui les a produits ; en outre, ces corps nombreux, dont quelques uns ne sont pas même connus, ne présentent souvent aucun rapport avec la composition de la matière soumise à l'action de la chaleur.

C'est Lavoisier qui, le premier, fit entrer les éléments d'une matière organique dans des combinaisons faciles à doser et d'une composition connue ; il appliqua à la chimie organique la méthode d'analyse qu'on suit

ordinairement en chimie minérale. Lorsqu'on veut, en effet, analyser une substance inorganique, un alliage par exemple, on n'en dose pas ordinairement les éléments à l'état de liberté, mais on les engage dans des combinaisons dont on connaît exactement la composition. Ainsi l'étain est dosé à l'état d'acide stannique, le barium, le plomb à l'état de sulfates, etc.

Lavoisier appliqua le même principe à l'analyse des matières organiques. Il les brûlait dans de grandes cloches remplies d'oxigène, à l'aide d'un miroir ardent, et convertissait ainsi leur carbone en acide carbonique, leur hydrogène et leur oxigène en eau : le poids de l'acide carbonique et celui de l'eau servaient à calculer la composition de la substance organique.

Toutefois les appareils dans lesquels opérait cet illustre chimiste étaient compliqués, et l'exactitude de ses analyses n'a pas été confirmée par les chimistes qui ont fixé les bases de l'analyse organique.

Les procédés d'analyse fondés sur la transformation des matières organiques en acide carbonique, en eau et en azote, ne sont pas arrivés immédiatement au degré de perfection où nous les voyons maintenant ; ils ont subi des modifications importantes dont nous allons présenter rapidement l'historique.

M. Berzélius chauffait les matières organiques avec un oxide d'une réduction facile, comme le protoxide de plomb et le minium, mais il n'arrivait qu'à des résultats approximatifs.

Le premier procédé qui ait donné la composition exacte d'une substance organique a été découvert en 1810, par MM. Gay-Lussac et Thenard : ces chimistes l'ont appliqué à l'analyse d'un grand nombre de substances parmi lesquelles nous citerons le sucre, les acides acétique, oxalique et tartrique, le ligneux, la cire et quelques matières azotées, comme la fibrine et la gélatine.

Au lieu de déterminer la combustion des matières organiques dans le gaz oxigène, comme le faisait Lavoisier, MM. Gay-Lussac et Thenard les brûlaient avec une matière solide, contenant une grande quantité d'oxigène condensé et dans un état tel que la chaleur pût l'en dégager facilement ; cette matière était le chlorate de potasse. Ils faisaient un mélange de chlorate de potasse et de matière organique dans des proportions connues ; ils le mouillaient avec un peu d'eau et le transformaient en petites boules qui étaient séchées à 100°, dans une étuve. La combustion s'opérait dans un appareil composé d'un tube en verre BC que l'on pouvait chauffer au moyen d'une lampe D, ou bien avec quelques charbons (Pl. 35, fig. 5). On introduisait dans ce tube, par le robinet A d'une construction fort ingénieuse, un certain nombre de boulettes non pesées qui brûlaient aussitôt et dégageaient un mélange gazeux destiné à chasser l'air atmosphérique laissé dans le tube ; de cette manière, l'appareil se remplissait, avant l'expérience, d'un gaz identique avec celui qui devait

y rester à la fin ; on brûlait alors une quantité connue de boulettes, et le gaz qui se dégageait par le tube E venait se rendre dans le flacon F, qui était préalablement rempli de mercure ; en supposant que la matière à analyser ne fût pas azotée, on ne trouvait dans les produits gazeux que de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau et de l'oxigène en excès provenant du chlorate de potasse. L'acide carbonique était absorbé par la potasse, le résidu donnait l'oxigène ; on avait l'eau, en retranchant le poids de l'acide carbonique et du gaz oxigène dégagé de celui de la matière organique et de l'oxigène contenu dans le chlorate de potasse ; le volume de l'acide carbonique obtenu donnait le poids du carbone ; la composition bien connue de l'eau permettait de calculer le poids de l'hydrogène.

Quant à l'oxigène de la matière organique, on l'obtenait en soustrayant du poids de l'oxigène dégagé pendant l'expérience, et de celui de l'oxigène contenu dans l'eau et l'acide carbonique, le poids de l'oxigène contenu dans le chlorate de potasse employé.

Cette méthode, qui donne des résultats exacts dans des mains très exercées, présente cependant quelques inconvénients qui l'ont fait abandonner.

En effet, la combustion était quelquefois assez rapide pour déterminer la projection, et par conséquent la perte d'une certaine quantité de mélange. Dans l'analyse des substances azotées, il était souvent impossible d'empêcher la formation des vapeurs nitreuses, et de plus, des matières volatiles distillaient avant d'avoir été décomposées par le chlorate de potasse. Enfin, l'eau étant déterminée par soustraction, toutes les erreurs se reportaient sur l'hydrogène, qui est de tous les corps simples celui dont l'équivalent est le plus léger. Il en résultait une incertitude sur la formule même de la matière organique, surtout quand l'équivalent de cette substance était très élevé.

Pour rendre la combustion des matières organiques moins rapide, M. Berzélius ajoutait du sel marin au chlorate de potasse.

M. Gay-Lussac proposa de remplacer le chlorate de potasse par l'oxide de cuivre, et cette substitution doit être considérée comme l'un des plus grands perfectionnements apportés depuis Lavoisier dans l'analyse organique. L'oxide de cuivre présente, en effet, de nombreux avantages dans l'analyse (1) : on le prépare avec facilité ; sous un petit volume, il con-

(1) L'oxide de cuivre peut être préparé en grillant de la planure de cuivre dans un têt qu'on place dans la mouffle d'un fourneau d'essai ou dans un double creuset.

On l'obtient ordinairement par la calcination de l'azotate de cuivre ; il est en poudre impalpable quand ce sel a été décomposé avec lenteur. Il brûle plus facilement que l'oxide précédent les matières organiques et doit être particulièrement employé pour analyser les substances dont la combustion est difficile.

La distillation du verdet (acétate de cuivre cristallisé) laisse un résidu de cuivre métallique très pyrophorique, qu'on oxide facilement, et qui produit un oxide propre à la combustion des matières organiques. Toutefois, comme le verdet n'est

tient une quantité considérable d'oxigène; il transforme complétement les matières organiques en acide carbonique, en eau et en azote, et cette décomposition qui a lieu à une température assez basse pour être faite dans des tubes de verre, n'est pas cependant assez instantanée pour causer des explosions.

La combustion des matières organiques azotées par l'oxide de cuivre nécessite certaines dispositions particulières; nous parlerons d'abord de l'analyse des matières organiques non azotées.

Premier procédé d'analyse de M. Gay-Lussac.

On mélange 0g,200 de matière organique avec 30 grammes environ d'oxide de cuivre. On introduit ce mélange dans un tube de verre AB (Pl. 35, fig. 6). Ce tube communique avec l'éprouvette D, au moyen d'un tube C qui vient se rendre dans la partie supérieure de l'éprouvette.

Cette éprouvette repose dans une large cloche E, remplie de mercure, et se trouve soutenue par un support F. Quand l'appareil est ainsi disposé, on détermine le niveau du mercure dans l'éprouvette, en tenant compte de la température et de la pression. On chauffe avec précaution le tube B; l'acide carbonique et la vapeur d'eau qui se dégagent viennent se rendre dans l'éprouvette, qui se soulève peu à peu. Lorsque le volume du gaz ne varie plus, on laisse refroidir l'appareil : l'augmentation de volume du gaz est due à l'acide carbonique que l'on mesure alors en tenant compte de la tension de la vapeur d'eau.

On doit se garder, dans cette analyse, de chauffer le tube de verre à une température qui pourrait le déformer et faire varier son volume. On évite ordinairement cette cause d'erreur en entourant le tube à combustion d'un lut réfractaire ou d'une feuille de cuivre gratté.

Pour déterminer la quantité d'eau qui se produit dans cette combustion, on fait un nouveau mélange de matière organique et d'oxide de cuivre, on l'introduit dans un tube qui communique avec un tube à chlorure de calcium destiné à condenser l'eau produite. La différence entre

pas toujours un sel très pur, et qu'il contient quelquefois des sels de potasse, l'oxide de cuivre obtenu par cette méthode peut retenir du carbonate de potasse qu'il faut enlever au moyen de l'eau bouillante. Aussi, dans les recherches de chimie analytique, donne-t-on généralement la préférence à l'oxide de cuivre preparé soit par le grillage du cuivre, soit par la calcination de l'azotate.

La planure de cuivre grillée sert principalement à remplir les tubes lorsqu'on a déjà introduit dans ceux-ci le mélange d'oxide fin et de matière organique ; elle sert surtout à achever la combustion des gaz et des vapeurs qui se sont soustraits à l'action de l'oxide de cuivre fin. Placée à l'extrémité effilée des tubes, elle permet la rentrée de l'air ou de l'oxigène, qui se ferait difficilement si l'on eût mis à cette place de l'oxide pulvérulent.

L'oxide de cuivre qui a servi aux analyses, étant mouillé avec de l'acide azotique et calciné au rouge, peut être employé à de nouvelles combustions.

le poids de ce dernier tube, avant et après l'expérience, fait connaître la proportion d'eau qui s'est dégagée ; une pompe aspirante est destinée à faire passer sur le tube à chlorure de calcium la vapeur d'eau qui restait dans l'appareil.

On voit que, par ce procédé, on détermine le carbone de la matière organique en mesurant le volume de l'acide carbonique. L'hydrogène s'obtient dans une seconde expérience, en pesant l'eau qui se dégage ; la différence entre le poids de la matière organique employée et les poids du carbone et de l'hydrogène trouvés dans l'expérience donne la quantité d'oxigène.

Théodore de Saussure, et plusieurs autres chimistes après lui, se sont servis d'une méthode dans laquelle les matières organiques mêlées à du sable étaient brûlées dans un excès d'oxigène.

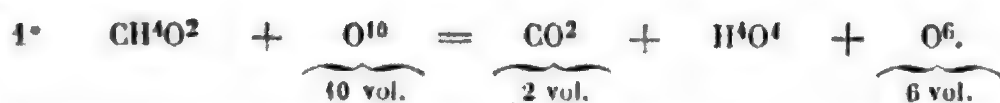
Prout et Hermann opéraient la combustion des matières organiques avec l'oxide de cuivre et dans un volume déterminé de gaz oxigène.

On sait que l'oxigène, en déterminant la combustion du carbone, donne un volume d'acide carbonique égal au sien. Lors donc qu'on brûle une substance organique, son carbone n'affecte en aucune manière le volume de l'oxigène employé ; l'hydrogène, au contraire, peut altérer ce volume : si l'hydrogène contenu dans la substance organique est, relativement à l'oxigène, dans un rapport plus grand que dans l'eau, on observe une diminution de volume ; si l'oxigène est, au contraire, en excès, le volume de l'acide carbonique est plus grand que celui de l'oxigène employé, parce que l'excès d'oxigène de la matière organique concourt à la formation de l'acide carbonique ; et enfin, si l'hydrogène et l'oxigène existent dans les proportions mêmes de l'eau, le volume des gaz ne change pas par la combustion.

Supposons, pour faire mieux ressortir l'importance des faits précédents, que l'on brûle dans un excès d'oxigène, par exemple dans 10 équivalents de ce corps, les matières suivantes que nous choisissons arbitrairement :

(1°) CH^4O^2.
(2°) CH^2O^4.
(3°) CH^4O^4.

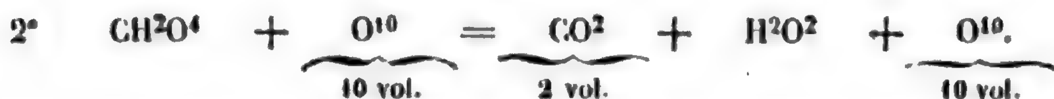
Nous aurons :



$$1° \quad CH^4O^2 + \underbrace{O^{10}}_{10\ vol.} = \underbrace{CO^2}_{2\ vol.} + H^4O^4 + \underbrace{O^6}_{6\ vol.}$$

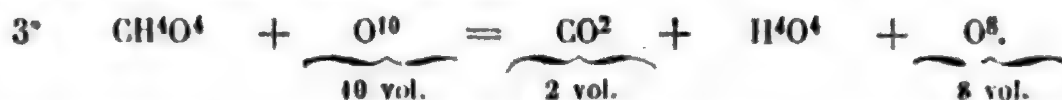
10 volumes de gaz mesurés avant la combustion se réduisent donc à 8 lorsque la combustion est terminée. Les deux volumes d'oxigène qui manquent ont été employés à brûler les 2 équivalents d'hydrogène que

la matière organique renfermait au delà de la proportion nécessaire pour faire de l'eau ;



$$2^{\circ} \quad CH^2O^4 + \underbrace{O^{10}}_{10\ \text{vol.}} = \underbrace{CO^2}_{2\ \text{vol.}} + H^2O^2 + \underbrace{O^{10}}_{10\ \text{vol.}}.$$

Dans cette combustion, l'augmentation de volume est proportionnelle à l'excès d'oxigène sur l'hydrogène. Les 2 équivalents d'oxigène qui excèdent la quantité nécessaire pour faire de l'eau deviennent libres ou concourent à la combustion du carbone.



$$3^{\circ} \quad CH^4O^4 + \underbrace{O^{10}}_{10\ \text{vol.}} = \underbrace{CO^2}_{2\ \text{vol.}} + H^4O^4 + \underbrace{O^{8}}_{8\ \text{vol.}}.$$

L'hydrogène et l'oxigène se trouvent ici dans les proportions mêmes de l'eau ; le carbone brûle seul, l'eau se sépare et le volume du gaz ne peut changer par la combustion, puisque le carbone, en brûlant dans l'oxigène, ne fait pas varier le volume de ce gaz.

On voit donc que la détermination des produits gazeux provenant de la combustion des matières organiques dans l'oxigène peut servir à constater certains rapports entre les quantités respectives de l'hydrogène et de l'oxigène contenues dans les matières organiques. La présence de l'azote ne s'opposerait pas à cette appréciation, car il serait facile de déterminer la proportion de ce gaz en absorbant l'acide carbonique au moyen d'un alcali et l'oxigène par le phosphore.

Ce procédé n'est, du reste, important qu'au point de vue théorique et n'est plus employé.

On doit aussi à M. Persoz un mode particulier de combustion qui peut être utile dans certains cas, et qui consiste à calciner les matières organiques avec le sulfate de bi-oxide de mercure ; il se dégage un mélange d'acide sulfureux et d'acide carbonique : on détermine la composition de la matière organique en appréciant le rapport de ces deux gaz, au moyen d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, qui absorbe l'acide sulfureux et laisse l'acide carbonique.

Procédé d'analyse de M. Chevreul.

Nous donnerons ici le principe d'un procédé d'analyse élémentaire très exact que M. Chevreul a employé dans ses belles recherches sur les corps gras. Cette méthode consiste à brûler une matière organique par l'oxide de cuivre dans un volume connu d'air, à déterminer ensuite le volume et la nature des gaz qui se sont produits.

La combustion de la matière organique est opérée, dans un tube de verre d'une capacité de 26 centimètres cubes, par une quantité connue d'oxide de cuivre fin ; les gaz passent sur une colonne de planure de cuivre préalablement oxidée par une calcination au contact de l'air. On

détermine par des pesées très précises les poids du tube, du cuivre grillé, de l'oxide de cuivre et de la matière organique; le tube à combustion communique, au moyen d'un bouchon, avec un tube à dégagement d'une longueur de 0m,760, qui plonge dans une cuve à mercure et s'engage sous un flacon étroit et gradué.

La capacité du tube à combustion et celle du tube à dégagement ont été déterminées avec soin au moyen du mercure. Connaissant, 1° la densité et le poids du cuivre grillé; 2° la densité et le poids de l'oxide; 3° la densité et le poids de la matière organique, il est facile de déterminer le volume de chacune de ces substances; or, en faisant la somme des volumes, la soustrayant de la capacité des tubes, on a la quantité d'air qui s'y trouve.

La combustion doit être opérée avec lenteur; les gaz se rendent dans le flacon gradué; lorsque la combustion est terminée, on laisse refroidir le tube; le mercure remonte dans le tube à dégagement, on note la hauteur de la colonne de mercure qui s'élève au dessus du niveau de la cuve pour en tenir compte dans la détermination du volume du gaz contenu dans les deux tubes.

On pèse alors de nouveau le tube à combustion; la différence du poids actuel avec le poids primitif provient 1° de ce que le tube ne contient plus de substance organique, 2° de ce que l'oxide de cuivre a cédé une partie de son oxigène pour brûler la matière organique.

Pour conclure la composition de la matière organique, il ne reste donc plus qu'à déterminer 1° la quantité de gaz restée dans les tubes après l'opération; 2° la proportion de l'acide carbonique, de l'oxigène, de l'azote contenus dans les produits de l'opération, ainsi que celle du carbone et de l'hydrogène qui pourraient avoir échappé à l'action comburante de l'oxide de cuivre.

Ces déterminations se font par des méthodes qui se trouvent décrites dans l'ouvrage de M. Chevreul sur les corps gras.

M. Chevreul a reconnu qu'en brûlant les corps gras par l'oxide de cuivre, il se dégageait toujours une certaine quantité de gaz hydrocarburés qui avaient échappé à la combustion; cette observation importante ne doit jamais être perdue de vue, lorsqu'on analyse des corps qui contiennent une proportion considérable de carbone et d'hydrogène; il est indispensable, dans ce cas, d'opérer dans une atmosphère d'oxigène.

M. Chevreul s'est assuré, en outre, que dans la combustion d'un corps gras par l'oxide de cuivre, il ne restait jamais dans le tube de résidu charbonneux; car l'oxide, repris par l'acide azotique, se dissolvait complétement.

Le plus simple de tous les procédés d'analyse, et qui a remplacé ceux dont nous venons de parler, est dû à M. Liebig. Nous le décrirons avec détail.

Procédé d'analyse de M. Liebig.

Le procédé d'analyse organique que l'on doit à M. Liebig est aussi simple qu'exact; il a contribué beaucoup aux progrès si rapides que la chimie organique a faits depuis quelques années.

Dans ce procédé, la substance organique brûlée avec un corps riche en oxigène, comme l'oxide de cuivre ou le chromate de plomb, se transforme en acide carbonique et en eau que l'on pèse séparément. Le poids de l'acide carbonique sert à calculer la proportion de carbone contenue dans la matière organique. Le poids de l'eau sert à calculer la proportion d'hydrogène. Si le poids de l'hydrogène ajouté à celui du carbone représente le poids de la substance soumise à l'analyse, c'est que cette matière n'est pas oxigénée; dans le cas contraire, la différence exprime le poids de l'oxigène contenu dans la substance.

Le principal avantage de la méthode de M. Liebig est de déterminer au moyen de la balance, et par conséquent avec une grande exactitude, le carbone et l'hydrogène des corps organiques.

Nous supposerons que la substance qu'il s'agit d'analyser a été soumise préalablement à une dessiccation complète. Nous donnons plus loin, en traitant de la détermination des équivalents des corps organiques, les méthodes que l'on emploie pour dessécher les substances organiques.

Nous supposons également que le corps soumis à l'analyse ne contient pas l'azote au nombre de ses éléments.

Avant de commencer l'analyse, l'opérateur dispose les différentes parties de son appareil, que nous décrirons successivement.

Tube à combustion. On choisit d'abord un fort tube de verre peu fusible, long de 1 mètre environ, ayant un diamètre intérieur de 9 à 15 millim. et d'une épaisseur de 2 millim. On chauffe ce tube à la lampe d'émailleur et on l'effile de manière à lui donner la forme représentée dans la fig. 2, pl. 37. On le ferme en A.

Quand on veut employer le tube, on le nettoie d'abord intérieurement avec un morceau de papier joseph fixé à l'extrémité d'une tige de fer; on le dessèche en le chauffant légèrement et en introduisant dans son intérieur un autre petit tube de verre servant à aspirer de l'air chaud qui opère ainsi la dessiccation.

Le tube à combustion une fois effilé doit avoir une longueur de 60 à 70 centim.

Quand le tube est sec, on le ferme avec un bouchon.

Tube à chlorure de calcium. Le tube à chlorure de calcium est destiné à condenser l'eau qui se produit pendant la combustion. Ce tube est représenté (pl. 37, fig. 3 et 4).

On doit s'assurer que le chlorure de calcium ne contient pas de chaux en excès; car alors ce corps absorberait non seulement l'eau, mais une

certaine partie de l'acide carbonique produit pendant la combustion : l'analyse serait inexacte.

Pour préparer du chlorure de calcium aussi neutre que possible, on dessèche au rouge naissant le chlorure de calcium du commerce, que l'on a préalablement humecté avec de l'acide chlorhydrique : la dessiccation ne doit pas être poussée jusqu'à ce que le chlorure entre en fusion; on a remarqué, en effet, que le chlorure de calcium qui reste poreux absorbe plus facilement l'eau que celui qui a été fondu.

Bouchon de liége. On doit adapter au tube à combustion un bouchon de liége (pl. 37, fig. 1), dans lequel vient s'introduire l'extrémité B du tube à chlorure de calcium, et qui établit ainsi une communication entre le tube à combustion et le tube à chlorure de calcium. Ce bouchon doit être mou, lisse, aussi exempt que possible de pores et de nœuds; il doit entrer avec peine dans le tube à combustion : on perce dans l'axe de ce bouchon, avec une lime ronde et fine, un trou bien arrondi dans lequel pénètre avec difficulté la partie B du tube à chlorure de calcium. Le bouchon, avant d'être employé, est desséché à une température de 100°. Cette dessiccation ne doit pas être opérée à une température plus élevée, car le bouchon deviendrait cassant et boucherait incomplétement.

Condensateur de Liebig. — Appareil à potasse. L'appareil dans lequel l'acide carbonique vient se dissoudre est en verre; on le nomme *condensateur de Liebig :* il est composé de cinq boules disposées comme le représente la fig. 6, pl. 37.

La boule A doit être assez grande pour contenir au besoin tout le liquide qui se trouve dans les autres boules.

On introduit dans l'appareil une dissolution de potasse à 45°, ou mieux, d'une densité de 1,27. Il y aurait de l'inconvénient à employer une dissolution de potasse trop concentrée, parce que le carbonate de potasse qui prend naissance pendant l'opération, étant peu soluble dans un grand excès de potasse, se déposerait, obstruerait bientôt l'appareil et l'empêcherait de fonctionner.

Il faut également avoir le soin de prendre une potasse qui ne contienne pas de soude, parce que le carbonate de soude, étant à peine soluble dans la potasse concentrée, obstruerait également le condensateur : pour éviter la présence de la soude, on est dans l'habitude d'employer la potasse du tartre.

Pour remplir de potasse le condensateur, on plonge l'extrémité B de l'appareil dans la dissolution de potasse caustique contenue dans un verre et l'on fait monter la liqueur dans l'appareil en aspirant avec précaution par l'extrémité C. On doit donner à l'appareil la position indiquée (pl. 37, fig. 1) pour éviter l'introduction de la potasse dans la bouche; on peut, du reste, interposer entre la bouche et l'extrémité C de l'appareil un tube aspirateur (pl. 37, fig. 7).

La potasse étant une fois introduite dans le condensateur, on dessèche intérieurement et extérieurement les deux bouts du tube avec de petits morceaux de papier buvard tordu, et on essuie l'appareil avec un linge bien sec.

Tube en caoutchouc. L'extrémité A du tube à chlorure de calcium communique avec l'extrémité B du condensateur à boules, au moyen d'un petit tube en caoutchouc; on peut faire ce tube en rapprochant les deux sections d'une lame en caoutchouc qui vient d'être coupée avec de bons ciseaux; on réunit ensuite les deux parties rapprochées avec les ongles et en les pressant l'une contre l'autre. On trouve, du reste, chez les fabricants de produits chimiques, des tubes en caoutchouc qui sont très solides.

Feuille de cuivre gratté. Pour éviter que le tube à combustion ne fonde au moment où il est couvert de charbons rouges, on l'entoure d'une bande de cuivre gratté que l'on a eu soin de faire recuire. Cette bande est fixée avec de petits bouts de fil de cuivre également recuits.

Grille à combustion. La grille sur laquelle est placé le tube à combustion est en tôle forte; elle est longue de 70 à 80 centim. (pl. 37, fig. 14, 15, 16). Le fond de la grille est percé d'étroites ouvertures transversales *b*, *b*, *b*, qui laissent entrer l'air nécessaire à la combustion; *c*, *c*, *c*, sont des morceaux de tôle forte échancrés au milieu, qui servent à supporter le tube à combustion.

A est une ouverture assez grande pour laisser passer le tube à combustion. Cette grille est posée ordinairement sur une plaque de fonte qui est placée sur un support, sur un fourneau long ou sur des briques disposées sur une table. Pour que l'air puisse pénétrer par les ouvertures *b*, *b*, *b*, et alimenter la combustion, on introduit quelquefois, entre la plaque de tôle DD et le fond de la grille, de petits tubes de verre.

Écrans en tôle. Il est utile dans certaines combustions, surtout dans l'analyse des substances volatiles, de préserver pendant un certain temps une partie du tube de l'action de la chaleur; on se sert alors d'écrans en tôle (pl. 37, fig. 20), que l'on met à cheval sur le tube à combustion.

Mortier. Le mélange de substance organique et d'oxide de cuivre se fait dans un mortier en biscuit qui ne doit pas être verni intérieurement; ce mortier est plus large que haut (pl. 37, fig. 9); avant de s'en servir, on a le soin de le dessécher à l'étuve ou au-dessus d'un fourneau.

Oxide de cuivre. L'oxide de cuivre que l'on emploie provient de la calcination de l'azotate de cuivre; on en remplit presque entièrement un creuset de Hesse d'un décilitre environ de capacité (pl. 37, fig. 11); le creuset est fermé avec son couvercle et soumis pendant vingt minutes à une température d'un rouge sombre. Pour se servir de l'oxide, on laisse refroidir le creuset jusqu'à ce qu'on ait de la peine à le tenir dans la main

sans se brûler. Il ne faudrait pas chauffer pendant longtemps le creuset à une température d'un rouge vif, car l'oxide éprouverait alors une sorte de fritte et deviendrait difficile à pulvériser.

Lorsqu'on emploie dans l'analyse, de la tournure de cuivre grillée, on la calcine avec les mêmes précautions que l'oxide de cuivre fin.

Chromate de plomb. Dans quelques combustions difficiles, on remplace l'oxide de cuivre par le chromate de plomb. Ce sel s'emploie comme l'oxide de cuivre ; on doit le faire chauffer dans un creuset avant de le mélanger avec la substance.

Substance soumise à l'analyse. La substance que l'on se propose d'analyser peut être solide et non volatile, solide et volatile, liquide et volatile, liquide et non volatile.

Chaque espèce de corps demande des précautions particulières pour être brûlée.

Si la substance est solide et non volatile, on la réduit en poudre aussi fine que possible, et on la laisse dans l'étuve jusqu'à ce qu'on la mélange avec l'oxide de cuivre fin et qu'on l'introduise dans le tube à combustion. Une substance solide et volatile ne doit pas être desséchée à l'étuve ; elle exige un mélange avec l'oxide de cuivre moins intime que dans le cas précédent ; la combustion est ordinairement plus facile.

Lorsque la substance est liquide et volatile, on l'introduit dans une, ou mieux, dans deux petites ampoules en verre dont la forme est indiquée (pl. 37, fig. 12).

On pèse les ampoules d'abord vides, puis on les remplit ensuite avec le liquide que l'on se propose d'analyser.

Pour remplir ces ampoules dont l'ouverture est capillaire, on commence d'abord par les chauffer à la lampe ; on plonge ensuite leur pointe dans le liquide ; celui-ci se précipite dans l'ampoule dès que la température vient à s'abaisser ; si le liquide est très volatil, il se réduit aussitôt en vapeurs qui chassent le liquide ainsi que l'air qui pourrait rester dans l'ampoule : dans ce cas, le liquide ne remplit l'ampoule que lorsqu'elle est tout à fait froide.

Lorsque le liquide n'est pas très volatil, il n'en arrive d'abord dans l'ampoule qu'une petite quantité ; on chauffe alors de nouveau l'ampoule, et lorsque le liquide qu'elle contient est en ébullition, on plonge de nouveau la pointe de l'ampoule dans le liquide qui s'introduit alors à mesure que l'ampoule se refroidit.

Les ampoules étant une fois remplies, on détermine au moyen d'une pesée la quantité de liquide qu'elles contiennent, on prend la différence entre le poids des ampoules avant et après l'introduction du liquide, puis on les introduit dans le tube à combustion.

Quand la substance n'est pas très volatile, la pointe de l'ampoule peut rester ouverte pendant la pesée ; mais si le corps est très volatil, on ne

pèse l'ampoule que lorsque son bec a été fermé à la lampe; et, avant de l'introduire dans le tube à combustion, on fait un léger trait avec une lime fine sur le col de l'ampoule, on en brise la pointe et l'on fait tomber les deux parties de l'ampoule dans le tube à combustion.

Pour faire l'analyse des substances liquides peu volatiles comme les huiles, on les pèse dans des tubes ou mieux dans des nacelles de verre, en ayant le soin de faire pénétrer de l'oxide de cuivre dans le tube qui contient les substances organiques; sans cette précaution il pourrait rester dans le tube une petite quantité de matière charbonneuse non brûlée.

Dans l'analyse des substances organiques liquides peu volatiles, nous conseillerons particulièrement l'emploi des nacelles en plomb ou en étain qui fondent facilement sous l'influence de la chaleur et mettent les substances organiques en contact avec l'oxide de cuivre.

PRATIQUE DE L'ANALYSE.

Nous supposerons que l'on soumette à l'analyse une substance organique solide, comme le sucre.

On commence par faire rougir le creuset de Hesse qui contient l'oxide de cuivre. Pendant cette calcination, on pèse avec soin le tube à chlorure de calcium, le condensateur de Liebig, et l'on pèse également, avec une grande précision, une quantité de sucre qui varie entre 0g,350 et 0g,600. Cette substance est placée dans une petite capsule de porcelaine ou de platine; on la laisse dans l'étuve jusqu'au moment du mélange.

Le mortier est placé ordinairement sur une feuille de papier blanc glacé qui permet de recueillir les projections d'oxide qui pourraient se faire au moment du mélange.

On jette alors dans le mortier une petite quantité d'oxide de cuivre encore très chaud, on la broie rapidement avec le pilon, on l'introduit au moyen d'un entonnoir (pl. 37, fig. 10) dans le tube à combustion en l'agitant dans tous les sens, on la met ensuite de côté. Cette première opération, que l'on nomme un *lavage*, a pour but d'enlever les traces d'humidité et de substances étrangères qui pourraient se trouver dans le mortier et dans le tube à combustion. On introduit dans le tube à combustion de A en A′ une petite quantité d'oxide de cuivre; quelques chimistes mettent dans cette partie du tube de l'oxide de cuivre fin; d'autres introduisent un mélange d'oxide fin et de tournure de cuivre grillée, qui facilite la rentrée de l'air à la fin de l'opération.

On jette dans le mortier 30 ou 40 gram. d'oxide de cuivre fin; on fait tomber sur cet oxide la substance pulvérisée en ayant le soin de laver à plusieurs reprises la petite capsule qui la contenait, avec de l'oxide de

cuivre. On mélange aussi exactement que possible l'oxide de cuivre avec la substance, en broyant sans comprimer; le mélange est versé ensuite dans une main de cuivre (pl. 37, fig. 21) qui sert à introduire l'oxide dans le tube à combustion : ce mélange se trouve dans le tube de A' en C. On met dans le mortier une nouvelle quantité d'oxide qui sert à *laver* le mortier, le pilon et la main en cuivre; on introduit ce lavage dans le tube de C en D; on achève de remplir le tube de D en E avec de l'oxide de cuivre fin et chaud, jusqu'à 3 centim. de son ouverture. On interpose quelquefois dans la colonne de D en E une certaine quantité de tournure de cuivre grillée qui divise la masse et facilite le passage du gaz.

Le tube en combustion étant ainsi disposé, on l'entoure d'une feuille de cuivre gratté.

Si le mélange de substance organique et d'oxide de cuivre a été fait par une main exercée et avec une grande rapidité, l'oxide de cuivre employé encore chaud n'a absorbé qu'une petite quantité d'eau que l'on peut souvent négliger. On frappe alors à plusieurs reprises le tube dans toute sa longueur et à plat, sur une table, de manière à faire sortir l'oxide de la partie effilée A du tube et à former, dans toute l'étendue du tube, une espèce de canal qui permette, à la fin de l'analyse, la rentrée de l'air.

Lorsque, pendant le mélange, l'oxide de cuivre a absorbé, à l'air, de l'humidité, et que l'on tient surtout à déterminer avec précision la proportion d'hydrogène contenue dans une substance organique, il est indispensable d'enlever, par une dessiccation préalable, l'humidité qui a été absorbée par l'oxide.

On met alors le tube à combustion dans l'auge AB (pl. 37, fig. 17); on le couvre dans toute sa longueur de sable chaud; ce sable ne doit pas être chauffé à une température trop élevée, car la substance organique éprouverait un commencement de décomposition; il faut qu'une feuille de papier, mise dans la masse, en sorte sans être roussie.

Le tube à combustion communique avec un tube à chlorure de calcium CD par l'intermédiaire d'un bouchon, et ce tube à chlorure de calcium est lui-même en relation avec une petite pompe à main E. On aspire lentement l'air afin que l'oxide de cuivre ne se trouve pas projeté dans l'intérieur du tube à chlorure de calcium. Lorsque le vide a été opéré une première fois, on ouvre le robinet R qui laisse rentrer dans le tube à combustion de l'air qui se dessèche en passant sur le chlorure de calcium; cette opération, étant répétée un certain nombre de fois, chasse toute l'humidité qui avait été absorbée par l'oxide de cuivre.

Lorsque le mélange est une fois desséché, on continue à monter l'appareil. On enlève le tube à combustion que l'on porte sur la grille; on entre le bouchon dans l'extrémité B du tube à chlorure de calcium; on adapte ce bouchon au tube à combustion; on joint l'extrémité du tube

à chlorure de calcium A avec l'extrémité B du condensateur de Liebig, au moyen du tube de caoutchouc qu'on attache fortement avec du cordonnet de soie; l'on dispose, en un mot, l'appareil comme il est représenté (pl. 37, fig. 18).

Avant de mettre du charbon autour du tube à combustion, il est important de s'assurer que l'appareil ne présente pas de fuite. Dans ce but, on incline légèrement le condensateur F, et l'on approche un charbon de la boule en verre G de manière à faire passer quelques bulles d'air dans les boules suivantes; en enlevant ensuite le charbon, le liquide remonte dans la boule et conserve un niveau constant si l'appareil ne perd pas; dans le cas contraire, le liquide se tient dans les deux branches de l'appareil au même niveau : en cas de fuite, il faudrait nécessairement remonter tout l'appareil. On place l'écran de tôle en H de manière à protéger la matière organique qui se trouve de D en B. Toutes ces précautions étant une fois prises, on commence à chauffer avec précaution la partie E du tube, d'abord avec de petits charbons incandescents, et ensuite avec de plus gros.

L'air dilaté se dégage par l'extrémité I du condensateur; on recule l'écran H de 8 à 10 centim.; on ajoute de nouveau du charbon, et l'on arrive ainsi à la partie qui contient la substance organique.

A ce moment, le dégagement du gaz, qui d'abord était lent, devient plus rapide; il se dégage en premier lieu un mélange d'acide carbonique et d'air, qui bientôt est remplacé par de l'acide carbonique pur.

L'opérateur doit alors se laisser guider par l'appareil à boules qui devient un véritable indicateur; si le dégagement était trop rapide, il serait à craindre que l'acide carbonique ne fût pas absorbé entièrement; il faudrait s'empresser d'ôter quelques charbons; si le dégagement était lent, la combustion serait trop longue, et le tube de verre, soumis pendant longtemps à l'action de la chaleur, finirait par s'affaisser sur lui-même et entrer en fusion.

Pendant la durée de l'analyse, qui dépasse rarement une heure ou une heure et demie, l'opérateur doit être continuellement occupé à surveiller la marche de son expérience; un défaut de surveillance pourrait rendre l'analyse inexacte. Lorsque, par exemple, le tube est chauffé trop rapidement, les gaz carburés traversent l'oxide de cuivre sans se décomposer complétement, et l'on constate la production de vapeurs blanches qui apparaissent dans les condensateurs; il est inutile alors de continuer l'opération, car les résultats donnés par une pareille analyse seraient inexacts. L'opérateur doit apporter la plus grande attention à maintenir la partie du tube ED au rouge vif, afin que les gaz qui sortent traversent une colonne d'oxide de cuivre rouge. La partie du tube K qui sort du fourneau de 2 à 3 centim., doit être assez chaude pour qu'on ait de la peine à la tenir avec les doigts, et pas assez chaude cependant pour que

le bouchon commence à brûler. On met toujours de A en B quelques charbons rouges, lorsque la combustion de la matière organique commence, afin qu'il ne se produise pas dans cette partie de l'appareil des condensations de substances goudronneuses qui rendraient l'opération difficile à conduire.

Pendant la combustion, on est dans l'habitude d'incliner légèrement le condensateur de Liebig, de manière que la boule L soit plus élevée que la boule G : cette inclinaison se produit en plaçant un petit bouchon sous la boule M. On a remarqué que, dans cette position, le condensateur fonctionne avec plus de régularité.

Quand le tube à combustion est entouré entièrement de charbon et qu'il ne se dégage plus de gaz, on considère la combustion comme terminée. Alors, on élève la température du charbon en agitant l'air avec un écran en carton (pl. 37, fig. 3). Si le dégagement du gaz ne se manifeste plus, on met le condensateur à plat en élevant le bouchon qui le tenait incliné; on enlève les charbons qui se trouvent en AB et l'on place un écran en B : le refroidissement qui résulte de ces opérations détermine une absorption qui fait monter la dissolution de potasse dans la boule G qui est assez grande, comme nous l'avons dit, pour contenir tout le liquide. On casse l'extrémité effilée du tube en combustion, au moyen d'une pince (pl. 38, fig. 2); le niveau de la potasse retombe aussitôt, on replace le condensateur dans la position qu'il avait pendant la combustion et l'on détermine une aspiration par l'extrémité I.

Cette aspiration se fait, soit directement en mettant l'extrémité I dans la bouche, soit en faisant communiquer l'extrémité I avec un flacon à écoulement.

Cette dernière opération a pour but de remplacer par de l'air atmosphérique le mélange d'acide carbonique et de vapeur d'eau qui se trouve dans le tube lorsque l'analyse est terminée; ces deux corps se condensent, l'un dans le tube à chlorure de calcium, l'autre dans l'appareil à potasse. On fait passer l'air dans le tube jusqu'à ce que le gaz ne paraisse plus absorbé par la potasse, ce qui prouve qu'il ne reste plus d'acide carbonique dans le tube : l'expérience a démontré qu'il fallait en faire passer environ un litre. Lorsque l'on détermine l'aspiration avec la bouche, on reconnaît que si la combustion a été opérée d'une manière complète, l'air que l'on introduit dans les poumons n'a aucune saveur; lorsque cet air laisse, au contraire, une impression d'huile empyreumatique, c'est que la substance n'a pas éprouvé une combustion parfaite; les résultats de l'analyse sont inexacts.

La combustion étant une fois terminée, il ne reste plus qu'à détacher le tube à chlorure de calcium, ainsi que le condensateur de Liebig, à les porter dans la balance et à les peser quand ils sont froids : leur augmentation de poids fait connaître les quantités d'acide carbonique et d'eau

qui résultent de la combustion de la substance organique : ces nombres servent à calculer les quantités de carbone et d'hydrogène ; l'oxigène s'obtient par soustraction.

L'appareil de M. Liebig, tel que nous venons de le décrire, est applicable, dans la plupart des cas, à l'analyse des corps organiques, et donne des résultats fort exacts.

On comprend, toutefois, que plusieurs causes tendent à faire doser le carbone trop bas. Il peut d'abord rester dans le tube des traces de carbone non brûlé ; de plus, l'air sec qui traverse le tube à potasse entraîne toujours une certaine quantité d'humidité. Cette cause d'erreur devient surtout appréciable lorsque le dégagement du gaz est trop rapide ou que la substance organique est azotée ; on y remédie complétement en plaçant au devant du condensateur à potasse un petit tube droit plein d'hydrate de potasse solide qu'on pèse avec le condensateur à boules.

De plus, l'air qui traverse l'appareil, au moment de l'aspiration, entraîne avec lui des traces d'acide carbonique contenu dans l'atmosphère dont le poids s'ajoute à l'acide carbonique provenant de la combustion de la substance ; on peut parer à ces inconvénients en introduisant, à l'aide d'un petit bouchon, l'effilure du tube à combustion dans un tube rempli de potasse caustique (pl. 37, fig. 19).

M. Liebig a reconnu que certaines substances organiques ne peuvent être brûlées complétement avec l'oxide de cuivre ; il remplace alors cet oxide par le chromate de plomb. Ce sel est employé comme l'oxide de cuivre ; avant de s'en servir, on le chauffe légèrement dans un creuset de platine ou de porcelaine, jusqu'à ce qu'il passe du jaune au brun ; on le mélange avec la substance lorsque sa température est descendue audessous de 100°. Il est moins hygrométrique que l'oxide de cuivre. Le chromate de plomb présente surtout de l'avantage dans l'analyse des substances organiques sulfurées ; le soufre qui se dégagerait en partie à l'état d'acide sulfureux, si l'on avait employé de l'oxide de cuivre, reste dans le tube à l'état de sulfure de plomb.

Le chromate de plomb est employé également avec succès pour déterminer les proportions de carbone contenues dans les fontes, les aciers et les fers du commerce.

Lorsqu'une substance organique est difficile à brûler, nous avons dit qu'il pouvait rester du charbon dans le tube à combustion, soit à l'état de liberté, soit sous la forme de carbure de cuivre : de plus, la potasse liquide laisse échapper une petite quantité d'acide carbonique ; l'air qu'on fait circuler dans l'appareil à la fin de l'expérience enlève de l'eau à la dissolution alcaline et en diminue le poids : et enfin, dans l'analyse des substances organiques très hydrogénées, le tube à chlorure de calcium ne suffit plus pour absorber l'eau, et une partie de l'humidité vient se déposer dans le condensateur à potasse et en augmente le poids.

Pour obvier à ces inconvénients, MM. Dumas et Stas achèvent la combustion des matières organiques dans un courant d'oxigène; ils remplacent le chlorure de calcium par de l'acide sulfurique concentré qui dessèche mieux les gaz, et ils mettent le condensateur de Liebig en communication avec un petit tube contenant de la potasse en morceaux pour absorber les dernières traces d'eau et d'acide carbonique qui pourraient s'échapper du tube à boule.

Nous allons indiquer avec quelques détails les modifications que MM. Dumas et Stas ont apportées au procédé de Liebig.

(Pl. 38, fig. 1.) On introduit successivement dans un tube de verre très dur, de 0m,80 à 1m de long, fermé par un bout, chauffé et refroidi dans un courant d'air sec :

1° Un mélange chaud de 2 à 3 gram. de chlorate de potasse fondu, de 12 à 15 gram. d'oxide de cuivre fortement calciné ;

2° 8 à 10 gram. d'oxide de cuivre pur et chaud ;

3° Le mélange d'oxide de cuivre et de la matière à analyser : le tube à combustion étant plus long que dans le procédé de M. Liebig, et surtout l'appareil se trouvant rempli d'oxigène à la fin de l'opération, on peut opérer sur 1 gram., 1g, 5 et même quelquefois sur 2 gram. de matière organique ;

4° De l'oxide de cuivre pur et chaud, ou bien mélangé à de la planure de cuivre oxidée dans une mouffle.

Le tube qui sert à condenser l'eau n'a pas la même forme que celui de M. Liebig : il est courbé en U et rempli de ponce imprégnée d'acide sulfurique monohydraté (pl. 37, fig. 4) : on a introduit en C un petit tube destiné à recevoir la plus grande partie de l'eau produite pendant l'analyse, ce qui permet de juger si la combustion a été complète. Cette eau ne doit avoir ni odeur, ni saveur; elle doit être sans action sur les réactifs colorés; il est facile de s'assurer, du reste, après l'expérience, si le liquide obtenu présente les propriétés de l'eau pure. Cette disposition permet de vider le petit tube C après chaque analyse, et fait durer pendant longtemps le même tube condensateur.

L'appareil étant disposé comme l'indique la figure, on procède à la combustion de la matière organique comme dans le procédé de M. Liebig : lorsque la combustion est terminée, on chauffe avec précaution le mélange de chlorate de potasse et d'oxide de cuivre placé au bout du tube; l'oxigène qui se produit est pendant longtemps absorbé par le cuivre, mais lorsque les dernières traces de charbon ont été brûlées et que le métal est réoxidé complétement, l'oxigène se dégage à son tour et chasse du tube à combustion la vapeur d'eau et l'acide carbonique qui s'y trouvaient.

Quand l'expérience est terminée, on fait passer dans les appareils condensateurs de l'air sec pour enlever l'oxigène dont ils étaient remplis; il

ne reste plus qu'à peser les tubes qui ont absorbé les produits de la combustion.

Au lieu d'introduire dans le tube à combustion du chlorate de potasse dont il est souvent difficile de modérer la décomposition, M. Payen conseille de faire communiquer l'extrémité A du tube à combustion avec une petite cornue remplie de chlorate de potasse. L'appareil est alors disposé comme le représente la fig. 6, pl. 38.

M. Deville a proposé une autre modification qui a été adoptée par plusieurs chimistes (pl. 36, fig. 6).

Le tube à combustion est terminé en pointe comme dans le procédé de M. Liebig. Lorsque la combustion est terminée, on ouvre cette pointe et on la met en communication, à l'aide d'un tube de caoutchouc, avec un gazomètre rempli d'oxigène; ce gaz est desséché dans une série de flacons B,C,D. A défaut du gazomètre de M. Mitscherlich, on peut employer un flacon en verre de 8 à 10 litres. L'oxigène, à sa sortie du gazomètre, et avant d'arriver dans le tube à combustion, se débarrasse de l'acide carbonique et de l'eau qu'il pourrait retenir, en passant à travers deux tubes dont l'un est rempli de potasse en morceaux et l'autre d'acide sulfurique concentré (pl. 38, fig. 9).

Le gazomètre présente surtout l'avantage de régulariser à volonté le courant d'oxigène. Lorsque l'expérience est terminée, on déplace facilement l'oxigène contenu dans l'appareil, en ouvrant le tube qui communique directement avec le gazomètre et en aspirant par l'extrémité opposée.

Deuxième méthode de M. Gay-Lussac.

Pour compléter ce qui nous reste à dire de l'analyse des matières organiques non azotées, nous ferons connaître un appareil d'une construction particulière dont M. Gay-Lussac s'est servi pour vérifier l'équivalent du carbone déterminé par MM. Dumas et Stas, et qu'on peut aussi employer pour l'analyse des matières organiques (pl. 35, fig. 1).

Le tube à combustion MQ est rempli d'oxide de cuivre; le tube N à chlorure de calcium est destiné à condenser l'eau; les tubes O et P contiennent une dissolution de potasse et condensent l'acide carbonique. Pour faciliter l'absorption de l'acide carbonique, M. Gay-Lussac remplit ces tubes condensateurs de fragments de verre destinés à diviser les bulles de gaz.

Le gazomètre B débite de l'oxigène qui se dessèche dans le flacon J et dans le tube K en traversant de l'acide sulfurique concentré. La cornue A qui contient du chlorate de potasse, produit l'oxigène qui vient se rendre dans le gazomètre; le tube C sert à vider le gazomètre lorsqu'il est entièrement rempli d'eau. L'eau contenue dans le vase G peut arriver dans le gazomètre au moyen d'un siphon ou d'un robinet R.

Le tube à combustion MQ est ordinairement recouvert d'un lut de

terre et peut par conséquent supporter une température élevée.

Lorsque l'appareil est disposé comme le représente la figure, on débouche le tube à combustion en Q et on y introduit la matière organique qui a été placée dans une nacelle de platine. On remet le bouchon Q et l'on commence à faire dégager de l'oxigène dans l'appareil ; quand le gaz rallume à l'extrémité du tube R une allumette présentant encore quelque point en ignition, on chauffe le tube à combustion en laissant toujours dégager lentement l'oxigène.

On voit que, dans ce mode d'analyse, la combustion doit être complète, car elle est produite à la fois par l'oxide de cuivre et l'oxigène pur : l'acide carbonique et l'eau se déterminent comme dans les procédés précédents en prenant, avant et après l'expérience, le poids des tubes qui sont destinés à absorber ces deux corps.

ANALYSE DES MATIÈRES ORGANIQUES AZOTÉES.

La présence de l'azote dans une matière organique peut être constatée par divers moyens.

Lorsque la proportion de cet élément est considérable, il suffit de calciner la substance dans un petit tube de verre fermé par un bout ; il se dégage des gaz et des vapeurs dans lesquels il est facile de reconnaître l'ammoniaque à son odeur et à son action sur le papier rouge de tournesol. Mais quand la substance soumise à l'essai est peu azotée, l'ammoniaque qu'elle forme en se décomposant est masquée par des acides qui prennent naissance en même temps qu'elle ; pour constater la formation de l'ammoniaque, il faut alors chauffer la substance organique avec de la potasse, ou avec un mélange de chaux et de potasse ; l'ammoniaque se dégage à l'état de liberté, et tout l'azote contenu dans la substance organique concourt à sa formation.

M. Lassaigne a montré qu'on peut reconnaître les plus petites quantités d'azote dans une matière organique en la chauffant avec du potassium, après l'avoir préalablement desséchée avec le plus grand soin : il se produit du cyanure de potassium dont la présence est facile à constater par les propriétés bien connues de ce composé.

Quand on chauffe une substance organique azotée avec de l'oxide de cuivre, il se produit de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau, tandis que l'azote se dégage en partie à l'état libre et en partie à l'état de bioxide d'azote ou de vapeur nitreuse. Si l'on analysait une substance azotée, dans le but de déterminer la quantité de carbone et d'hydrogène qu'elle contient, en lui appliquant le procédé que nous avons donné précédemment pour les corps non azotés, on trouverait pour le carbone un nombre trop fort, parce que l'appareil à potasse n'absorberait pas seulement l'acide carbonique, mais dissoudrait une certaine quantité de vapeur nitreuse qui augmenterait son poids. Pour éviter cette cause

d'erreur, on se sert de tubes à combustion qui sont de 15 à 20 centim. plus longs que les tubes ordinaires; on y introduit la substance et l'oxide de cuivre comme dans la méthode ordinaire; seulement on achève de remplir le tube avec de la tournure de cuivre que l'on a légèrement oxidée à la surface et réduite ensuite dans un courant d'hydrogène sec : la colonne de cuivre est environ de 20 centim. Dans cet état les surfaces sont poreuses et métalliques; elles décomposent les vapeurs nitreuses sous l'influence de la chaleur, absorbent l'oxigène et régénèrent l'azote. On doit avoir le soin de maintenir cette colonne de cuivre à une température rouge pendant toute la durée de la combustion.

Dosage de l'azote.

On peut employer deux méthodes très différentes pour doser l'azote : l'une consiste à doser cet élément à l'état gazeux; l'autre consiste à chauffer les substances organiques avec un excès d'alcali de manière à dégager l'azote à l'état d'ammoniaque que l'on précipite ensuite par le chlorure de platine. Nous décrirons successivement ces méthodes.

On a proposé deux procédés pour doser l'azote en volumes : l'un est dû à MM. Gay-Lussac et Liebig; il a pour but de faire connaître le rapport qui existe entre l'azote et l'acide carbonique dégagés; il nécessite par conséquent la détermination préalable de la quantité de carbone contenue dans la substance; l'autre permet d'apprécier directement la quantité d'azote contenue dans la matière organique; il est dû à M. Dumas.

Méthode de MM. Gay-Lussac et Liebig.

Le tube à combustion est long de 70 centim. : il est fermé par un bout sans être étiré en pointe. On met à l'extrémité de ce tube une couche d'oxide de cuivre longue environ de 6 centim. : on mêle 5 ou 6 décigr. de substance avec l'oxide de cuivre et on l'introduit dans le tube. Il est à remarquer que, dans cette analyse, il n'est pas nécessaire de connaître le poids de la substance : on lave le mortier avec de l'oxide de cuivre que l'on verse ensuite dans le tube; on achève de remplir avec de la tournure de cuivre qui doit occuper une longueur de 15 à 20 centim. environ. On adapte au tube à combustion un tube propre à recueillir les gaz, et qui plonge dans une cuve à mercure. Le tube est chauffé d'avant en arrière, en ayant soin de maintenir toujours rouge la colonne de cuivre métallique, puis on laisse perdre les premières quantités de gaz qui se dégagent : quand on pense que le quart environ de la substance organique a déjà été décomposé, et que le gaz provenant de la combustion a chassé l'air qui se trouvait dans le tube, on recueille dans une série de petits tubes gradués le mélange gazeux qui se dégage et qui est

formé uniquement d'azote et d'acide carbonique ; ce mélange est analysé facilement au moyen de la potasse ; on reconnaît que l'azote et l'acide carbonique s'y trouvent dans des proportions qui ne varient pas sensiblement.

Ces observations suffisent pour calculer la proportion d'azote de la substance.

Le rapport en volume de l'acide carbonique et de l'azote exprime en effet directement le rapport existant entre les équivalents du carbone et ceux de l'azote contenu dans la substance : puisqu'on sait que chaque équivalent de carbone en brûlant produit deux volumes d'acide carbonique et qu'un équivalent d'azote correspond lui-même à deux volumes.

Si, par exemple, l'analyse indique dans le mélange gazeux 50 p. 0/0 d'acide carbonique, c'est que la substance contient des équivalents égaux d'azote et de carbone.

La méthode que nous venons de décrire donne en général pour l'azote un nombre trop fort, parce qu'il reste presque toujours dans le tube à combustion des traces d'air atmosphérique qui augmente le volume du gaz non absorbable par la potasse. Cependant ce procédé peut être employé dans l'analyse des corps fortement azotés.

Méthode de M. Dumas.

Le procédé que l'on suit généralement pour doser l'azote des substances organiques est dû à M. Dumas : il consiste à brûler la matière organique dans un tube d'où l'on a préalablement expulsé l'air, et à recevoir les produits de la combustion dans une éprouvette graduée où l'on sépare l'acide carbonique de l'azote à l'aide d'une lessive alcaline. Lorsque la combustion est terminée, on produit à l'extrémité du tube à combustion un courant d'acide carbonique qui entraîne dans l'éprouvette tout l'azote resté dans le tube. Le volume de l'azote ainsi obtenu permet de déterminer facilement son poids (pl. 35, fig. 4).

On introduit dans un tube AE de 90 centim. environ une certaine quantité de bi-carbonate de soude que l'on place de A en B.

Le bi-carbonate de soude a été pour la première fois employé dans l'analyse organique par M. O. Henry.

On met de B en C l'oxide de cuivre pur.

Le mélange d'oxide de cuivre et de matière organique est placé de C en D.

De D en E se trouve le cuivre métallique réduit par l'hydrogène.

Le tube à combustion communique avec un tube en verre G de 90 centim., qui vient se rendre dans une petite cuve à mercure J, sur laquelle est placée une éprouvette qui contient en K une dissolution concentrée de potasse.

On a placé entre le tube à combustion et le tube à dégagement une petite pompe L destinée à faire le vide dans l'appareil.

Dans ce procédé d'analyse, il est indispensable d'enlever tout l'air contenu dans l'appareil : le bicarbonate de soude, qui est placé à l'extrémité du tube, se décomposant sous l'influence d'une température peu élevée, dégage facilement de l'acide carbonique qui chasse en grande partie l'air du tube ; la pompe aspirante enlève les dernières traces d'air qui auraient pu rester.

Quand l'appareil est disposé, on commence par faire le vide au moyen de la pompe L ; le mercure monte dans le tube I, et le niveau doit y rester stationnaire si l'appareil ne perd pas. On chauffe alors une partie du bicarbonate de soude placé de A en B, et l'on dégage de l'acide carbonique, qui remplit le tube à combustion : on fait de nouveau le vide, et l'on recommence cette manœuvre plusieurs fois jusqu'à ce qu'en recevant dans de petits tubes le gaz qui se dégage, et en l'essayant à part, on ait constaté qu'il est entièrement absorbable par la potasse. C'est alors qu'il faut approcher l'éprouvette K et commencer la combustion.

On chauffe d'abord la colonne de cuivre qui est de F en E et on arrive lentement au mélange de matière organique et d'oxide de cuivre.

Quelques charbons, placés de C en B au commencement de l'expérience, empêchent les produits volatils de se condenser dans la partie froide du tube qui contient le bicarbonate de soude.

Lorsqu'il ne se dégage plus de gaz dans l'éprouvette, on chauffe le bicarbonate de soude qui a été mis en réserve ; il se produit de l'acide carbonique qui chasse l'azote contenu dans l'appareil et le fait arriver dans l'éprouvette graduée. On retire la cloche K, on la porte sur la cuve à eau ; le mercure qui s'y trouve est remplacé par de l'eau : on mesure l'azote en le considérant comme saturé d'humidité, et on fait les corrections relatives à la pression, à la température et à la tension de la vapeur d'eau.

Après avoir mesuré l'azote, on doit toujours s'assurer qu'il n'est pas mélangé à du bi-oxide d'azote, car la présence de ce corps occasionnerait une erreur. On sait, en effet, que le bi-oxide d'azote ne contient que la moitié de son volume d'azote. Pour constater la présence du bi-oxide d'azote, on peut sentir le gaz, ou mieux, le mettre en contact avec de l'oxigène qui produit, comme on le sait, des vapeurs rutilantes par son contact avec ce gaz.

On pourrait, du reste, apprécier la proportion du bi-oxide d'azote en laissant le gaz pendant un certain temps en contact avec une dissolution de sulfate de protoxide de fer.

Dans la disposition de l'appareil que nous venons de décrire, nous avons dit qu'on faisait usage d'une petite pompe destinée à enlever les dernières

traces d'air qui pourraient rester dans les tubes. Lorsqu'on introduit à l'extrémité du tube à combustion une quantité de bicarbonate de soude assez considérable, on peut supprimer la pompe parce que l'acide carbonique dégagé déplace tout l'air atmosphérique : l'appareil est alors beaucoup plus simple puisqu'il se compose d'un tube à combustion et d'un petit tube à recueillir les gaz qui plonge dans une cuve à mercure.

Dosage de l'azote par le procédé de MM. Will et Warrentrapp.

Dans ces derniers temps, MM. Will et Warrentrapp ont fait connaître un nouveau procédé de dosage de l'azote, qui diffère de ceux qui ont été décrits jusqu'à présent, en ce que l'azote, au lieu d'être apprécié par son volume, est dosé directement en poids.

Ces chimistes déterminent l'azote d'une matière organique en la décomposant par la chaleur en présence d'un alcali en excès; ils se sont assurés que dans ce cas tout l'azote de la matière organique se transforme en ammoniaque ; ils recueillent ces vapeurs ammoniacales dans de l'acide chlorhydrique concentré ; le chlorhydrate d'ammoniaque est précipité ensuite par le bichlorure de platine à l'état de chlorure double, de platine et d'ammoniaque, et la quantité de ce sel double indique la proportion d'azote contenue dans la substance organique.

Quand un corps est très riche en azote, comme l'acide urique, il se forme d'abord du cyanure de potassium et du cyanate de potasse ; mais la formation de ces composés cyanurés n'influe pas sur l'exactitude de l'analyse ; car, en les chauffant avec une quantité suffisante d'hydrate alcalin, on en dégage tout l'azote à l'état d'ammoniaque.

Les auteurs de ce procédé ont reconnu, du reste, que ce moyen d'analyse n'est pas applicable aux matières qui contiennent l'azote sous forme d'oxide.

MM. Will et Warrentrapp ont vu que la matière alcaline qui décompose le mieux les substances azotées, est celle que l'on obtient en calcinant dans un creuset une partie d'hydrate de soude avec deux parties de chaux vive.

On opère ordinairement sur 3 décigr. de matière organique, que l'on mélange dans un mortier de porcelaine, légèrement chauffé d'avance, avec un grand excès de chaux sodée.

On introduit ce mélange de A en D dans un tube effilé qui ressemble en tous points à celui qu'emploie M. Liebig, mais qui doit être plus large (pl. 37, fig. 2). On met de D en B un tampon d'asbeste rougie qui s'oppose à la projection d'un peu de poudre alcaline dans l'appareil condensateur.

Le tube à boules C contient de l'acide chlorhydrique d'une densité de 1,13.

La combustion est conduite comme dans une analyse ordinaire ; lorsque

le tube a été porté au rouge et que le dégagement du gaz a cessé, on brise la pointe effilée du tube et l'on aspire assez d'air pour chasser toute l'ammoniaque contenue dans l'appareil. Dans cette aspiration, pour éviter qu'il ne s'introduise dans les poumons des vapeurs d'acide chlorhydrique, on emploie ordinairement un tube aspirateur qui contient dans son intérieur quelques fragments de potasse.

Il est indispensable de prolonger l'opération jusqu'à ce que la masse qui se trouve dans le tube soit entièrement blanche, afin de décomposer les composés cyanurés.

Le liquide contenu dans la boule est décanté dans une capsule : on lave l'appareil condensateur avec un mélange d'alcool et d'éther qui dissout facilement les goudrons ; le liquide que l'on obtient ainsi est mélangé avec un grand excès de bichlorure de platine, la liqueur est évaporée à sec, et le résidu doit être lavé avec un mélange d'alcool et d'éther qui dissout le chlorure de platine employé en excès et ne dissout pas le chlorure double.

On dessèche le précipité ammoniaco-platinique à 100°, et on le pèse. 2787 p. de ce sel double correspondent à 175 d'azote.

Ce procédé de dosage de l'azote présente l'avantage de faire entrer ce gaz, qui possède un équivalent léger, dans un composé dont le poids est, au contraire, très lourd. Cependant, dans le plus grand nombre des cas, on dose l'azote en le recueillant à l'état de liberté.

Méthode de M. Péligot.

La méthode de MM. Will et Warrentrapp est d'une exécution longue, à cause de l'évaporation au bain-marie qu'il faut faire subir au sel de platine ; de plus le lavage de ce chlorure double est quelquefois rendu imparfait, par la présence des carbures liquides qui se forment pendant la combustion de la substance azotée et qui ne se séparent que difficilement par l'alcool ou l'éther. On sait, en outre, combien il est difficile de peser exactement un composé pulvérulent comme le chlorure d'ammoniaque et de platine qui absorbe rapidement l'humidité de l'air.

Les modifications que M. Péligot a apportées à la méthode de MM. Will et Warrentrap consistent :

1° A introduire au fond du tube dans lequel la matière azotée est mélangée avec la chaux sodée, environ 1 gram. d'acide oxalique cristallisé qui, en présence du mélange alcalin, se décompose à la fin de l'opération en donnant un dégagement d'hydrogène pur qui chasse les gaz provenant de la fin de la combustion et remplace par conséquent le courant d'air qu'on fait passer par aspiration dans la méthode de MM. Will et Warrentrapp.

2° A faire arriver l'ammoniaque qui provient de la combustion de la matière azotée dans l'appareil condensateur à boules contenant, au lieu

d'acide chlorhydrique, un volume connu d'acide sulfurique titré; au moyen d'une liqueur alcaline également titrée, on détermine la quantité d'ammoniaque absorbée par l'acide sulfurique. Cet *essai* donne la quantité d'azote fournie par la substance soumise à l'analyse.

L'acide sulfurique titré que M. Péligot emploie, se compose de 61^g,250 d'acide pur (SO^3,HO) et d'une quantité de liqueur suffisante pour faire un litre d'eau. On a soin de mesurer cette liqueur lorsqu'elle est à la température ordinaire. 100 centim. cubes de ce liquide équivalent à 2^g,120 d'ammoniaque, et par conséquent à 1^g,750 d'azote.

On introduit dans l'appareil condensateur 10 cent. cubes d'acide sulfurique titré mesurés à l'aide d'une pipette graduée; la pointe de cette pipette est effilée, de sorte que le liquide peut être versé dans le tube à boules sans en mouiller les parois. Cet appareil étant mis en communication avec le tube à combustion, on conduit l'opération comme à l'ordinaire : quand le mélange de la substance azotée et de la chaux sodée est devenu blanc, on chauffe l'extrémité du tube; l'acide oxalique se décompose en donnant du carbonate de soude qui reste dans le tube, et de l'hydrogène pur qui se dégage et qui balaie l'appareil. En essayant d'enflammer le gaz qui se dégage à la fin de l'opération, on constate que celle-ci est terminée.

On verse dans un verre à pied l'acide sulfurique, en partie saturé par l'ammoniaque, qui se trouve dans le tube condensateur; on lave ce tube avec de l'eau qu'on ajoute au liquide acide.

On a préparé d'avance une liqueur alcaline en broyant de la chaux éteinte avec une dissolution étendue de sucre, qui dissout, comme on sait, beaucoup plus de chaux que l'eau pure et qui offre les propriétés alcalines de cette base.

Cette dissolution se conserve sans s'altérer dans un flacon bouché à l'émeri. Elle peut d'ailleurs être employée alors même qu'elle aurait absorbé de l'acide carbonique; car le carbonate calcaire agit de la même manière que la chaux pure.

On en prépare quelques litres à la fois et on l'étend, en tâtonnant, d'une quantité d'eau telle qu'étant introduite dans la burette graduée en centimètres cubes et en dixièmes de centimètres cubes qui sert aux essais de cuivre par le procédé de M. Pelouze, il faille en employer un peu moins d'une burette pour saturer 10 centim. cubes de l'acide sulfurique titré, comme il a été dit ci-dessus.

On détermine d'une manière exacte le titre de cette liqueur alcaline en versant dans un verre à pied 10 centim. cubes d'acide titré qu'on prend avec la même pipette graduée et en notant le volume de sucrate de chaux qu'il faut employer pour amener au bleu le liquide acide qu'on a étendu de beaucoup d'eau et qu'on a coloré avec quelques gouttes de teinture de tournesol. Comme cet essai importe beaucoup à l'exactitude de l'opé-

ration, on a soin de le répéter à chaque nouveau dosage d'azote, quand ces dosages sont faits à des intervalles un peu éloignés. Quelques minutes suffisent d'ailleurs pour l'exécuter.

L'acide sulfurique qui a servi à condenser l'ammoniaque, étant étendu de 60 à 100 centim. cubes d'eau (afin d'éviter la précipitation du sulfate de chaux), et étant coloré en rouge par quelques gouttes de teinture de tournesol, on y verse la dissolution titrée de sucrate de chaux contenue dans la burette graduée, jusqu'à ce que la teinte de la liqueur vire au bleu. On lit sur la burette le nombre de divisions qu'on a employé pour arriver à ce résultat.

Comme on a déterminé par un essai préalable la quantité de sucrate de chaux qui sature exactement 10 centim. cubes d'acide sulfurique pris à l'état normal, en retranchant de cette quantité celle qu'on a trouvée pour l'acide qui a condensé l'ammoniaque, on obtient le volume de la dissolution acide qui a été saturée par ce dernier corps, et, par suite, le poids de l'azote qu'il représente.

Nous citerons, comme exemple, la détermination de l'azote de l'oxamide.

On a brûlé 0 ,417 de cette substance.

10 centim. cubes d'acide sulfurique *normal* saturent 33,5 divisions de sucrate de chaux.

10 centim. cubes du même acide saturent, après la combustion, 8,2 divisions de la même liqueur alcaline.

33,5—8,2=25,3 divisions qui représentent le volume de la liqueur acide qui a été saturée par l'ammoniaque.

Au moyen de la proportion

$$33,5 : 10 :: 25,3 : x$$
$$x = 7,55.$$

on trouve que des 10 centim. cubes d'acide normal employés, 7,55 ont été saturés par l'ammoniaque : or, comme 10 centim. cubes de cet acide normal équivalent à $0^{g},175$ d'azote, les $7^{cc},55$ représentent $0^{g},13212$ de ce même corps ; en divisant ce dernier nombre par le poids de la substance employée, $0^{g},417$, on trouve que 100 d'oxamide ont fourni 31,6 d'azote. La quantité théorique d'azote contenue dans l'oxamide est de 31,7 pour 100. Ce procédé n'est pas applicable aux composés qui renferment une partie ou la totalité de leur azote sous forme d'acide azotique, hypo-azotique, ou d'un autre composé oxigéné de l'azote, attendu que ces corps, chauffés en présence de la chaux sodée, ne laissent pas dégager la totalité de leur azote à l'état d'ammoniaque. Pour les autres substances azotées, ce mode d'analyse présente l'avantage d'être à la fois beaucoup plus rapide, moins coûteux et souvent plus exact que le procédé qui consiste à doser l'azote sous forme gazeuse, qui, à moins de très grands soins,

fournit presque toujours un peu plus de gaz que n'en doit donner la substance soumise à l'analyse.

Cet excès de gaz, qui est tantôt du bi-oxide d'azote, tantôt de l'hydrogène, quelquefois de l'azote provenant de l'air contenu ou rentré dans le tube quand celui-ci n'a pas été exactement purgé d'air, ou que le vide ne s'y conserve pas bien, exerce peu d'influence sur le dosage de l'azote lorsque la substance contient 15 à 16 p. 100 d'azote au moins, car il produit seulement une erreur de quelques millièmes, qu'on peut négliger; mais cette influence devient, au contraire, considérable lorsqu'il s'agit de substances organiques qui, comme les engrais ou comme les végétaux alimentaires, contiennent seulement quelques centièmes d'azote qui servent à calculer la quantité de substance azotée que renferment les engrais : cette cause d'erreur, accumulée sur une faible quantité de gaz, peut produire une très grande perturbation dans les résultats qu'on déduit de l'analyse.

Dosage du chlore.

Nous avons dit précédemment que les substances organiques peuvent contenir quelquefois du chlore; les propriétés de ce corps ne sont pas apparentes, elles sont dissimulées comme dans les chlorates; une substance organique chlorée ne précipite pas par l'azotate d'argent. Pour doser le chlore, il faut nécessairement décomposer la matière organique en présence d'un corps qui le retienne.

C'est toujours la chaux qui est employée à cet effet.

La chaux contient souvent du chlorure de calcium qui provient surtout des cendres avec lesquelles elle se trouve mêlée dans sa préparation. Pour la purifier, on l'éteint dans l'eau et on lave son hydrate jusqu'à ce que les eaux de lavage neutralisées par de l'acide azotique pur cessent de se troubler avec l'azotate d'argent. Il ne reste plus qu'à calciner l'hydrate de chaux avant de l'employer à l'analyse des matières organiques chlorées.

Lorsque la matière chlorée est solide, on la mélange avec de la chaux, et on la calcine en présence de cette base; lorsqu'elle est volatile, on l'introduit dans une petite ampoule et on la fait passer sur des fragments de chaux pure préalablement chauffée et placée dans un tube de verre. La matière organique se détruit, et le chlore forme du chlorure de calcium. On dissout alors la chaux dans l'acide azotique, on filtre la liqueur pour séparer le charbon, et on précipite par l'azotate d'argent.

Le poids du chlorure d'argent fait connaître la proportion de chlore qui se trouve dans la matière organique. Quand les corps contiennent beaucoup de chlore, en les brûlant avec de l'oxide de cuivre ils produisent du chlorure de cuivre volatil qui se condense dans le tube à chlorure de calcium. On évite cet inconvénient en brûlant les substances organiques chlorées avec du chromate de plomb.

Dosage du soufre.

Le soufre entre dans la composition de quelques matières organiques parmi lesquelles nous citerons les essences d'ail et de moutarde, la sinapisine, la taurine, la cystine, et plusieurs alcalis nouveaux. On le rencontre aussi en petite quantité dans la plupart des matières animales, telles que l'albumine, la fibrine, etc.

Pour déterminer la proportion de soufre contenue dans une matière organique, on fait toujours passer cet élément à l'état d'acide sulfurique qu'on combine ensuite avec la barite. Le poids du sulfate de barite donne celui du soufre.

Les comburants qu'on emploie ordinairement pour oxider le soufre sont l'acide azotique concentré, ou un mélange de cet acide et de chlorate de potasse. Quelquefois on brûle la matière organique avec un mélange de carbonate de potasse et de nitre ou de chlorate de potasse. Le résidu dissous dans l'eau, et sursaturé par l'acide azotique, est précipité par un excès de chlorure de barium.

Ces analyses présentent d'assez grandes difficultés quand la substance sulfurée est très volatile ou qu'elle donne naissance, en se décomposant, à des composés volatils qui contiennent encore du soufre.

Les matières sulfurées, comme la cystine, peuvent être brûlées par l'oxide de cuivre dans l'appareil ordinaire ; le soufre passe à l'état de sous-sulfate de cuivre qu'on retrouve mêlé à l'excès d'oxide. Mais quelquefois une partie du soufre passe pendant la combustion à l'état d'acide sulfureux. Aussi, pour éviter que l'acide sulfureux vienne se dissoudre dans le condensateur à potasse et augmenter son poids, on est dans l'habitude de placer entre le tube à chlorure de calcium et le condensateur à potasse un petit tube de 15 à 20 centim. de long, contenant un mélange de borax et d'acide plombique, qui retient l'acide sulfureux sans absorber l'acide carbonique.

Dosage du phosphore.

On doit, comme pour le dosage du soufre, brûler la matière organique qui contient du phosphore, avec un excès de nitre et de carbonate de potasse; la masse est reprise par l'acide azotique, la liqueur acide contient le phosphore à l'état d'acide phosphorique. Pour déterminer la proportion de cet acide, on suit un procédé qui est dû à M. Berthier. On fait dissoudre une quantité connue de fer pur dans de l'acide azotique, et on traite la liqueur par un excès d'ammoniaque, qui précipite à la fois le peroxide de fer et le phosphate de fer.

On connaît la quantité d'oxide de fer que donne la proportion de fer employée; l'augmentation de poids du précipité produit par l'ammoniaque est due à l'acide phosphorique. La quantité d'acide phosphorique fait connaître la proportion de phosphore.

DÉTERMINATION DE L'ÉQUIVALENT DES SUBSTANCES ORGANIQUES CAIDES, BASIQUES ET NEUTRES.

Après avoir recueilli l'eau, l'acide carbonique et l'azote provenant de la combustion d'une matière organique, et calculé sa composition centésimale, il faut établir sa formule et fixer, autant que cela est possible, son équivalent. Les matières organiques étant très nombreuses et d'ailleurs formées des mêmes éléments, il serait absolument impossible de comprendre leurs réactions et d'entrevoir même les relations que quelques unes de ces substances peuvent avoir entre elles, si on ne ramenait leur composition à la forme ordinaire des composés chimiques définis, c'est-à-dire à des formules qui expriment le nombre respectif de leurs équivalents.

Ces sortes de déterminations sont en général fort simples, et, pour les établir, on suit une marche semblable à celle qui a servi à fixer les formules des composés inorganiques. Reportons-nous donc à ces derniers, et voyons comment on a trouvé, par exemple, l'équivalent et la formule de l'acide sulfurique anhydre.

L'analyse indique que 100 parties de cet acide sont formées de

40 parties de soufre,
60 parties d'oxigène,

100

Pour connaître le poids de son équivalent, on l'a combiné aux bases et particulièrement à la potasse avec laquelle il produit un sel neutre aux réactifs colorés. On a vu que la quantité d'acide sulfurique anhydre unie à un équivalent de potasse 590 ou à un équivalent d'oxide de plomb 1394,5 était de 500; ce dernier nombre exprime donc la masse chimique ou l'*équivalent* de l'acide sulfurique. Nous pouvons dès lors arriver au nombre des équivalents mêmes de ses principes constituants, le soufre et l'oxigène, en établissant les deux proportions suivantes :

$$100 : 40 :: 500 : x.$$
$$x = 200$$
$$100 : 60 :: 500 : x.$$
$$x = 300$$

500 parties ou un équivalent d'acide sulfurique contiennent donc 200 parties ou 1 équivalent de soufre, et 300 parties ou 3 équivalents d'oxigène : la formule de l'acide sulfurique est donc SO^3.

Nous allons démontrer que la formule d'une matière organique pourra presque toujours être déterminée par une méthode comparable à celle que nous venons d'indiquer pour l'acide sulfurique.

Les matières organiques peuvent être divisées en trois grandes classes qui comprennent

1° Les acides,
2° Les bases organiques.
3° Les composés neutres ou indifférents.

Il est en général assez facile de déterminer les formules des corps appartenant aux deux premières classes. On en forme des sels en les unissant avec des oxides métalliques ou avec des acides bien connus, et on détermine ainsi leur *capacité de saturation*. Mais lorsqu'il s'agit de corps indifférents qui ne s'engagent pas dans des combinaisons salines, le problème devient beaucoup plus compliqué.

Nous allons exposer, d'une manière générale, les méthodes que l'on suit pour déterminer les formules des corps organiques appartenant à ces trois classes, en parlant d'abord d'une manière générale de la détermination de l'eau dans les corps organiques.

Détermination de l'eau contenue dans une substance organique.

Il est toujours important d'apprécier avec exactitude l'eau contenue dans une substance organique et de déterminer quelle est la proportion de cette eau qui peut être éliminée soit par la chaleur seule, soit par un acide ou une base, sans amener la destruction de cette substance: cette détermination peut servir souvent à fixer l'équivalent de la substance organique.

Les procédés de dessiccation des matières organiques doivent être en quelque sorte appropriés à leur nature. Lorsqu'une substance peut supporter une température élevée sans éprouver de décomposition, on la dessèche ordinairement dans une étuve dont on doit la disposition à M. Gay-Lussac.

Cette étuve (pl. 35, fig. 3) se compose d'une boîte en cuivre à double enveloppe; on introduit par le tube C, entre les deux fonds métalliques, de l'eau ou de l'huile dont la température est accusée par un thermomètre D. Le niveau du liquide reste toujours apparent dans le tube de verre B; la matière à dessécher est placée dans l'intérieur de l'étuve. Les substances organiques peuvent être souvent desséchées dans cette étuve à la température de 150° sans éprouver de décomposition; la dessiccation doit être prolongée jusqu'à ce que la matière organique ne change plus de poids.

M. Liebig a fait connaître un autre procédé de dessiccation dans lequel la matière organique est soumise à la fois à l'influence de la chaleur et d'un courant de gaz sec.

On introduit dans le tube en verre D (pl. 36, fig. 3) la matière à dessécher; ce tube est placé dans un bain-marie E. On détermine un écoulement d'eau au moyen du siphon A; l'air s'introduit par le tube G rempli de chlorure de calcium et s'y dessèche. Le tube B, qui contient aussi du chlorure de calcium, ou toute autre matière desséchante, retient

l'humidité qui pourrait provenir de l'eau contenue dans le flacon D.

Il existe des matières organiques qui ne perdent leur humidité que sous l'influence de la chaleur et du vide; on les place alors dans un tube de verre B (pl. 36, fig. 2) qui plonge dans un bain-marie A : ce tube communique avec une petite pompe D destinée à faire le vide; l'humidité que perd la matière organique est retenue par le tube à chlorure de calcium C.

Les procédés de dessiccation dont nous venons de parler sont applicables aux corps non volatils : lorsqu'on veut dessécher une matière liquide et volatile, on doit la mettre en contact avec des corps avides d'humidité, comme le chlorure de calcium, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, la potasse et la chaux; souvent même lorsqu'une substance ne contient pas d'oxigène, on la distille sur du potassium.

Détermination de l'équivalent des acides organiques.

Après avoir apprécié la quantité d'eau qu'un acide peut perdre sous la seule influence de la chaleur, sans subir aucune altération essentielle dans l'ensemble de ses propriétés, il faut encore constater la proportion d'eau que la saturation élimine; on peut avoir recours à deux moyens différents.

Le premier consiste à chauffer un poids déterminé de l'acide avec un excès d'oxide de plomb bien pur et pesé avec soin; la perte de poids éprouvée par les deux corps indique la quantité même de l'eau que l'acide a perdue en se combinant à la base. M. Chevreul a particulièrement employé ce procédé pour apprécier la quantité d'eau de combinaison contenue dans les acides gras.

Voici comment s'exécute cette détermination :

On introduit dans un matras de verre à col court et bordé, de la capacité de 60 à 80 centim. cubes, 1 à 2 gram. d'acide, 10 à 12 gram. de protoxide de plomb pur, et un gros fil de platine destiné à agiter le mélange.

Le poids de ces corps étant déterminé, on ajoute de l'eau au mélange, et l'on forme une pâte fluide et bien homogène qu'on place dans un bain-marie d'eau bouillante, en ayant soin de l'agiter de temps en temps avec le fil de platine. On évapore ce mélange avec beaucoup de précaution en tenant le matras sous un angle de 30 à 40° pour éviter les projections et les pertes. Lorsque le matras, maintenu pendant une ou deux heures sur un bain de sable ou dans une étuve, à une température de 100 à 150°, n'éprouve plus de diminution de poids, on juge que l'expérience est terminée; on pèse alors de nouveau le matras; la perte qu'il a éprouvée est due uniquement à une élimination d'eau. Ce procédé s'applique indistinctement aux acides organiques et aux acides inorganiques, comme les acides sulfurique, azotique, phosphorique, formique, acétique, etc.

La seconde méthode est plus fréquemment employée. Elle consiste à

former un sel, soit par précipitation, soit par évaporation, en choisissant les bases qui font perdre le plus d'eau aux acides, et qui l'abandonnent le plus facilement lorsqu'on chauffe leurs sels ; ces bases sont surtout l'oxide d'argent et l'oxide de plomb. On détermine avec soin les quantités de base et d'acide contenues dans ces sels, puis on en fait l'analyse. En comparant la composition de l'acide hydraté avec la composition de l'acide anhydre, c'est-à-dire de l'acide tel qu'il s'est uni à la base, on arrive facilement à connaître la proportion d'eau qui s'est éliminée dans l'union de l'acide avec la base.

Ces considérations seront du reste comprises en prenant un exemple parmi les acides. Nous choisirons l'acide acétique ; et ce que nous dirons de ce corps sera applicable à tous les autres acides organiques.

0g,500 d'acide acétique brûlés par l'oxide de cuivre donnent 0g,734 d'acide carbonique et 0g,300 d'eau.

Pour connaître combien ces deux derniers nombres représentent de carbone et d'hydrogène, il suffit de se rappeler que dans 275 ou un équivalent d'acide carbonique $= CO^2$, il y a 75 ou un équivalent de carbone $= C$, et que 112,5 ou un équivalent d'eau HO contient un équivalent ou 12,5 d'hydrogène.

On peut donc poser les deux proportions suivantes :

$$275 : 75 :: 0^g,734 : x.$$
$$x = 0^g,200.$$

$$112,5 : 12,5 :: 0^g,300 : x.$$
$$x = 0^g,0333.$$

Il y a donc dans 0g,500 d'acide acétique 0g,200 de carbone et 0g,0333 d'hydrogène. Le complément, c'est-à-dire 0g,2667, est de l'oxigène.

La composition centésimale de l'acide acétique est donnée par les proportions suivantes :

$$0^g,500 : 0^g,2000 :: 100 : x.$$
$$x = 40,00 \text{ carbone.}$$

$$0^g,500 : 0^g,0333 :: 100 : x.$$
$$x = 6,66 \text{ hydrogène.}$$

$$0^g,500 : 0^g,2667 :: 100 : x.$$
$$x = 53,34 \text{ oxigène.}$$

En divisant successivement ces trois nombres par les équivalents du carbone, de l'hydrogène et de l'oxigène, on a pour quotients des quantités qui expriment, en équivalents, les rapports mêmes de ces divers éléments, tels qu'ils se trouvent dans la substance soumise à l'analyse. On trouve ainsi :

$$\frac{40,00}{75,00} = 0,533.$$

$$\frac{6,66}{12,50} = 0,532.$$

$$\frac{53,34}{100,00} = 0,533.$$

En tenant compte des erreurs légères qu'entraîne toujours une analyse organique, on peut dire que l'acide acétique hydraté contient un nombre égal d'équivalents de carbone, d'hydrogène et d'oxigène.

Ce premier point étant une fois établi, il reste à déterminer 1° quelle est la quantité d'eau que l'acide acétique perd en se combinant aux bases; 2° quel est l'équivalent de cet acide, c'est-à-dire la quantité de cet acide qui s'unit à un équivalent de base pour former un sel neutre.

Le sel qui sert à déterminer à la fois l'équivalent de l'acide acétique et la perte d'eau qu'éprouve cet acide en se combinant aux bases, est l'acétate d'argent.

Pour apprécier la quantité d'argent contenue dans l'acétate, il suffit de dessécher ce sel et d'en calciner un poids connu. Le résidu est de l'argent pur.

100 parties d'acétate d'argent donnent ainsi 64,68 de métal. On détermine par la proportion suivante la quantité d'oxide qui correspond à ces 64,68 parties d'argent :

$$\underbrace{1349}_{Ag} : \underbrace{1449}_{AgO} :: 64,68 : x.$$

$$x = 69,47.$$

L'acétate d'argent est donc formé de :

69,46 oxide d'argent,
30,54 acide acétique.

100,00 acétate d'argent.

Cette analyse sert à établir l'équivalent de l'acide acétique anhydre, car entre l'équivalent de l'oxide d'argent et celui de l'acide acétique, il y a le même rapport qu'entre les nombres 69,46 et 30,54. On a donc la proportion :

$$69,46 : 30,54 :: 1449 : x.$$
$$x = 637,5.$$

L'équivalent de l'acide acétique est donc 637,5.

Cette quantité sature 1394,5 d'oxide de plomb, 589,30 de potasse, 387,17 de soude, etc.

L'équivalent de l'acide acétique une fois bien établi, on procède à l'analyse élémentaire de l'acétate d'argent. En réunissant les données fournies, d'une part, par le poids de l'argent obtenu par la calcination de ce sel et, d'une autre part, celles qui résultent de sa combustion par

l'oxide de cuivre, on trouve que l'acétate d'argent desséché dans le vide sec est formé de :

69,46 oxide d'argent,
14,36 carbone,
1,79 hydrogène,
14 39 oxigène.

100,00 acétate d'argent.

On déduit facilement de ces nombres la formule de l'acide acétique anhydre.

L'équivalent de l'acide acétique étant 637,5, celui de l'acétate d'argent est de 6375, + 1449 = 2086,5.

Pour connaitre la quantité de carbone contenue dans un équivalent de ce sel, nous établissons la proportion suivante :

$$100 : 14,36 :: 2086,5 : x;$$
$$x = 299,62.$$

Pour savoir combien ce nombre représente d'équivalents de carbone, on le divise par 75.

$$\frac{299,62}{75} = 3,99.$$

Le même raisonnement s'applique aux autres éléments de l'acétate d'argent.

On a donc pour l'hydrogène :

$$100 : 1,79 :: 2086,5 : x;$$
$$x = 37,34.$$
$$\frac{37,34}{12,5} = 2,98.$$

Et pour l'oxigène :

$$100 : 14,39 :: 2086,5 : x;$$
$$x = 3002,4.$$
$$\frac{300,24}{100} = 3,002.$$

En résumé, l'équivalent de l'acide acétique est formé de :

3,99 équivalents de carbone ;
2,98 équivalents d'hydrogène ;
3,00 équivalents d'oxigène.

Sans commettre sensiblement d'erreur, on peut remplacer les nombres qui précèdent par les nombres suivants :

4 équivalents de carbone = C^4;
3 équivalents d'hydrogène = H^3;
3 équivalents d'oxigène = O^3.

Ces nombres théoriques expriment le véritable équivalent de l'acide acétique dans les acétates.

L'acétate d'argent a donc pour formule :

$$C^4H^3O^3, AgO.$$

Quant à l'acide acétique libre, l'analyse a démontré qu'il contenait des équivalents égaux d'hydrogène, de carbone et d'oxigène ; on pourrait donc le représenter par les formules suivantes

$$C\ H\ O;$$
$$C^2\ H^2\ O^2;$$
$$C^3\ H^3\ O^3;$$
$$C^4\ H^4\ O^4.$$

A quelle formule faut-il s'arrêter ?

On a vu par l'analyse de l'acétate d'argent que l'acide acétique anhydre avait pour formule $C^4H^3O^3$; il est donc naturel d'admettre que l'acide hydraté est représenté par $C^4H^4O^4$. En se combinant aux bases, cet acide perd un seul équivalent d'eau ; la réaction est alors représentée par la formule suivante :

$$C^4H^4O^4 + MO = HO + MO,C^4H^3O^3.$$

La préparation des sels de plomb destinés à fixer l'équivalent d'un acide organique exige certaines précautions que nous allons indiquer.

La plupart des sels de plomb formés par les acides organiques, étant insolubles ou peu solubles, peuvent être obtenus par double décomposition. Pour préparer ces sels, on commence d'abord par former un sel à base de potasse, de soude ou d'ammoniaque, on le purifie autant que possible en le faisant cristalliser, on en fait une dissolution qu'on précipite par l'azotate ou l'acétate de plomb. Quelquefois on forme le sel de plomb en précipitant directement l'acide par de l'acétate de plomb neutre ou tribasique. On peut également obtenir des sels de plomb neutres, comme l'a fait M. Chevreul pour les acides gras, en faisant agir de l'oxide de plomb sur les acides hydratés. Dans tous les cas, il est essentiel de déterminer par des expériences préalables si l'oxide de plomb peut former avec l'acide organique plusieurs sels à des degrés différents de saturation, et si ces sels sont inaltérables par l'eau ou décomposés par des lavages réitérés dans l'eau froide ou dans l'eau bouillante.

Il est également important de préparer le même sel par des procédés différents, et de s'assurer qu'il présente la même composition.

L'oxide de plomb a plus que tout autre oxide, peut-être, une tendance à former des sels basiques. Cette propriété peut être mise à profit pour vérifier l'équivalent d'un acide organique.

Ainsi l'oxide de plomb se combine en plusieurs proportions avec l'acide acétique. Trois de ces sels contiennent pour un équivalent ou 1394,5 d'oxide de plomb :

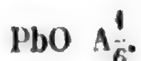
637,5 d'acide acétique ;
212,5 id.
106,25 id.

Les analyses de ces sels donnent un degré de certitude de plus à la formule de l'acide acétique déduite du premier de ces composés, considéré comme neutre Elles prouvent en effet que les quantités d'acide qui s'unissent à un équivalent d'oxide de plomb sont des sous multiples exacts de la proportion d'acide qui entre dans le sel neutre.

Au lieu de donner à ces sels les formules

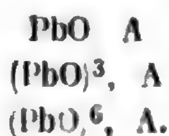
$$PbO\ A.\ (A = C^4H^3O^3 = 637)\ ;$$

$$PbO\ A^{\frac{1}{3}}.$$



$$PbO\ A^{\frac{1}{6}}.$$

on les exprime d'une manière plus simple, en écrivant leur composition comme il suit :



$$PbO\ A$$
$$(PbO)^3,\ A$$
$$(PbO)^6,\ A.$$

qui représente, 1° un sel neutre; 2° un sel tribasique; 3° un sel sex-basique.

Les procédés que l'on emploie pour déterminer la quantité d'oxide contenue dans un sel formé par un acide organique sont en général d'une exécution simple et rapide.

Pour les sels de plomb, Berzélius recommande la méthode suivante :

Le sel, préalablement desséché, est pesé dans une petite capsule de porcelaine; on le chauffe ensuite légèrement au moyen d'une lampe à alcool. Porté à une certaine température, le sel prend feu et continue, dans la plupart des cas, à brûler, sans qu'il soit nécessaire de chauffer de nouveau la capsule. On obtient ainsi un résidu jaune, qui est un mélange d'oxide de plomb et de petits globules de plomb métallique. Si ce résidu contenait des grains noirs ou bruns, dus à du charbon, il faudrait maintenir quelque temps la capsule au rouge sombre pour achever de brûler les dernières traces de la matière organique. Après avoir laissé refroidir la capsule, on la pèse avec soin, puis on y verse, à deux ou trois reprises différentes, de l'acide acétique qui dissout l'oxide de plomb. On lave le plomb avec de l'eau distillée privée d'air, on le fait sécher et on porte de nouveau la capsule dans la balance. Cette pesée indique la proportion de plomb qui se trouvait mêlé à l'oxide.

En calculant la quantité d'oxide que représente ce plomb, et en la réunissant à celle qui a été dissoute par l'acide acétique, on obtient le poids total de l'oxide de plomb contenu dans le sel soumis à l'analyse, et la différence indique la proportion de la matière organique.

On peut aussi apprécier la quantité d'oxide renfermée dans un sel de

plomb, en le traitant par l'acide sulfurique : on chauffe le mélange de manière à détruire l'acide organique et l'on pèse le sulfate qui s'est formé. Cette méthode est non seulement employée pour les sels de plomb, mais encore dans l'analyse des sels organiques à base alcaline ou terreuse dont les sulfates sont indécomposables par la chaleur.

Quand on analyse un sel de potasse par l'acide sulfurique, il faut avoir le soin de calciner très fortement le sel dans un creuset de platine ; sans cette précaution, le résidu serait un mélange de bisulfate et de sulfate neutre de potasse.

L'analyse des sels d'argent formés par un acide organique est très facile. Il suffit de les calciner au contact de l'air pour qu'ils se brûlent et laissent un résidu d'argent métallique, qui est ordinairement d'un blanc mat.

Certains sels d'argent brûlent avec vivacité, quelquefois même avec une espèce de détonation quand on les chauffe. On a remarqué qu'en les mouillant avec de l'essence de térébenthine et enflammant ensuite cette essence, on pouvait éviter une combustion trop rapide qui détermine presque toujours la projection d'une partie du sel et rend l'analyse inexacte. Néanmoins quelques sels d'argent ne peuvent jamais être brûlés directement et sans détonation. Il faut alors déterminer la quantité de métal qu'ils contiennent en faisant passer l'argent à l'état de chlorure. On a signalé un certain nombre de sels d'argent qui laissent un résidu de carbure d'argent, et non d'argent pur, lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur : dans ce cas, il est indispensable de doser l'argent à l'état de chlorure.

Après avoir déterminé la composition d'un acide organique à l'état de liberté, puis à l'état de combinaison avec les oxides d'argent et de plomb, et après avoir fixé son équivalent, il faut encore l'étudier dans ses rapports avec les autres oxides, et s'assurer que la formule que l'on a trouvée permet de représenter d'une manière simple la composition des autres sels.

L'appréciation de la quantité exacte d'eau de cristallisation contenue dans la série saline d'un même acide est également importante.

L'étude des sels ammoniacaux formés par les acides organiques peut, comme leur saturation par les oxides métalliques, concourir à fixer leur formule.

En effet, A représentant un acide organique anhydre, c'est-à-dire tel qu'il existe dans les sels d'argent desséchés, son sel ammoniacal neutre doit avoir pour formule : AzH^3,HO,A. En supposant donc que l'on soumette un sel ammoniacal à l'analyse, le rapport de l'azote au carbone pourra servir à fixer l'équivalent de l'acide organique.

En général, on dose l'azote à l'état de gaz et le carbone à l'état d'acide carbonique ; mais on peut quelquefois se contenter de déterminer les

volumes respectifs d'azote et d'acide carbonique provenant de la combustion du sel ammoniacal.

Supposons que la potasse caustique introduite dans les produits gazeux de la combustion d'un sel ammoniacal indique une absorption de 4 volumes d'acide carbonique et un résidu d'un volume d'azote, on devra conclure de cette observation que *dans un équivalent de l'acide organique uni à l'ammoniaque il existe nécessairement 4 équivalents de carbone.* Car un équivalent de carbone = C donne en brûlant CO^2 ou 2 volumes d'acide carbonique, et un équivalent d'azote = Az représente 2 volumes de ce gaz.

4C en brûlant donnent donc $4CO^2$ = 8 volumes;
Az = 2 volumes.

La quantité de carbone contenue dans la substance sert à fixer les équivalents des autres éléments de l'acide organique.

La préparation des sels ammoniacaux exige quelques précautions particulières. On doit surtout les faire cristalliser par une évaporation spontanée dans une liqueur contenant un excès d'ammoniaque, car l'ébullition suffit souvent pour les changer en sels acides, tandis que l'excès d'ammoniaque ne forme jamais de sels basiques.

La propriété que possèdent la plupart des acides de former des éthers, permet encore de fixer leur équivalent. On sait, en effet, que les éthers produits par les acides monobasiques sont formés d'un équivalent d'acide anhydre et d'un équivalent d'éther. Ainsi, A représentant l'acide acétique anhydre $C^4H^3O^3$, l'éther acétique a pour formule A,C^4H^5O.

L'analyse d'un éther fait donc connaître le nombre d'équivalents de carbone, d'hydrogène, d'oxigène, d'azote combinés à un équivalent d'éther C^4H^5O, et ces équivalents réunis donnent la formule de l'acide organique anhydre.

2° *Détermination de l'équivalent des alcalis organiques.*

Pour déterminer l'équivalent d'une base organique, on suit une marche analogue à celle qui vient d'être indiquée pour les acides : il suffit, en effet, de rechercher quelle est la quantité de base organique qui s'unit à un équivalent d'acide pour former un sel neutre.

Les alcalis organiques semblables à l'ammoniaque forment avec les oxacides minéraux et avec les acides organiques, des sels contenant un équivalent d'eau que la chaleur ne peut leur enlever et qui paraît nécessaire à leur constitution. Ils se combinent également avec les hydracides pour produire des sels anhydres.

On peut procéder de plusieurs manières différentes à la détermination de leur équivalent.

En analysant un sulfate de la base organique, par les sels de barite,

ou bien un chlorhydrate, par les sels d'argent, on apprécie avec exactitude la quantité d'acide qui se trouve dans le sel, et par différence celle de la base.

La combustion du sel par l'oxide de cuivre donnera la composition de la base qui était combinée à l'acide. En comparant ensuite les résultats de l'analyse élémentaire de l'alcali libre et de celle des combinaisons que l'alcali forme avec les acides, on apprécie facilement la proportion d'eau qui est éliminée lorsque la base s'unit aux acides.

M. Liebig a proposé de déterminer l'équivalent des alcalis organiques en appréciant la quantité de gaz acide chlorhydrique qu'ils peuvent absorber. L'appareil dans lequel opère cet habile chimiste se compose d'un ballon qui dégage de l'acide chlorhydrique ; d'un long tube rempli de chlorure de calcium destiné à dessécher ce gaz, et d'un tube en U, renflé à son milieu, dans lequel on introduit l'alcali organique : le tube peut être maintenu dans un bain-marie : on le met en communication avec un dernier tube contenant quelques fragments de chlorure de calcium. Cet appareil est, comme on le voit, le même que celui qui est employé par M. Liebig pour dessécher les matières organiques. Le courant d'air sec est remplacé ici par un courant de gaz chlorhydrique qui passe sur l'alcali. L'alcali ayant été bien desséché, puis soumis pendant une heure environ à l'action du gaz chlorhydrique, sous l'influence d'une température de 100°, produite par le bain-marie d'eau bouillante, on supprime la source d'acide chlorhydrique et l'on fait passer dans le tube de l'air sec sans sortir le sel du bain-marie. Quand l'excès d'acide a été expulsé, il ne reste plus qu'à peser le tube en U et à déterminer l'augmentation du poids de l'alcali.

Le chlorhydrate alcalin ainsi obtenu doit être entièrement soluble dans l'eau, et sans action sur les réactifs colorés ; il doit aussi donner avec l'azotate d'argent une quantité de chlorure correspondant à l'excès de poids de l'alcali organique. Cette vérification est importante, car il pourrait arriver que l'alcali eût perdu de l'eau en absorbant l'acide chlorhydrique ; la portion de l'acide se trouverait alors évaluée trop haut.

Un exemple fera comprendre, du reste, la marche à suivre dans la détermination de la formule d'un alcali organique :

Il résulte de l'analyse élémentaire de la cinchonine que cette base est formée de

Carbone	=	77,92
Hydrogène	=	7,78
Azote	=	9,09
Oxigène	=	5,21
		100,00.

On a reconnu également que 100 parties de cinchonine absorbent 23,66 de gaz acide chlorhydrique. Pour avoir l'équivalent de la cinchonine, il

suffit donc d'établir la proportion suivante : 23,66 : 100 : : 455,5 : x On trouve pour le quatrième terme le nombre 1925,2.

Le nombre des équivalents de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxigène contenus dans 1925,2 ou dans un équivalent de cinchonine sera donné par les proportions suivantes :

$$100 : 77,92 :: 1925,2 : x; \quad x = 1500,11$$
$$100 : 7,78 :: 1925,2 : x; \quad x = 149,78$$
$$100 : 9,09 :: 1925,2 : x; \quad x = 175,00$$
$$100 : 5,21 :: 1925,2 : x; \quad x = 100,30.$$

En divisant les quatre derniers termes des proportions précédentes par les équivalents des corps qu'ils représentent, on a

$$\frac{1500,11}{75} = 20,00.$$
$$\frac{149,78}{12,5} = 11,98.$$
$$\frac{175,00}{175} = 1,00.$$
$$\frac{100,30}{100} = 1,00.$$

Ces quotients expriment les nombres mêmes d'équivalents contenus dans la cinchonine. Cette base a donc pour formule $C^{20}H^{12}AzO$.

Le chlorhydrate de cinchonine, précipité par l'azotate d'argent, donne une quantité de chlorure d'argent qui peut également servir à contrôler la formule de la cinchonine et à fixer son équivalent. Ainsi 100 parties de chlorhydrate de cinchonine produisent 75,37 de chlorure d'argent ; on arrive à l'équivalent de la cinchonine en posant la proportion suivante :

$$75,37 : 100 :: \underbrace{1794,5}_{\text{AgCl}} : \underbrace{x}_{\text{un éq. de chlorh. de cinch.}}$$
$$x = 2380,7.$$

De ce nombre il faut retrancher le poids de l'équivalent de l'acide chlorhydrique, qui est de 455,5, et le reste 1925,2 exprimera le poids de l'équivalent de la cinchonine.

Dans la détermination de l'équivalent des bases organiques, il faut toujours vérifier le nombre donné par la méthode de M. Liebig, en soumettant à l'analyse un sel cristallisé, tel qu'un sulfate ou un chlorhydrate qui présente tous les caractères d'un sel neutre. Il peut arriver, en effet, comme l'a démontré M. Regnault, qu'en soumettant une base

organique pulvérisée à l'action de l'acide chlorhydrique, l'augmentation de poids qu'elle éprouve ne soit pas due seulement à sa combinaison avec l'acide chlorhydrique, mais encore à une absorption toute physique qui proviendrait de l'état pulvérulent de la substance que l'on a exposée dans le courant gazeux. Dans ce cas, la substance réduite en poudre absorberait le gaz chlorhydrique à la manière du charbon ou de tout autre corps pulvérulent.

3° *Détermination de l'équivalent des matières organiques neutres ou indifférentes.*

Plusieurs matières organiques, quoique neutres, jouissent cependant de la propriété de s'unir en proportions définies à certaines bases : tels sont les sucres, l'amidon, l'orcine, etc., etc. D'autres, comme les essences de térébenthine et de citron, se combinent à l'acide chlorhydrique et se comportent jusqu'à un certain point comme des bases.

Ces combinaisons, tout en différant des combinaisons salines, servent cependant à fixer les équivalents des substances organiques que l'on considère comme *neutres*. Le sucre, par exemple, s'unit à l'oxide de plomb, et le composé qui résulte de cette combinaison, desséché à 100°, contient 59,3 d'oxide de plomb et 40,7 de matière organique.

On détermine la quantité de sucre qui se combine à un équivalent d'oxide de plomb en établissant la proportion suivante :

$$59{,}3 : 40{,}7 :: \underbrace{1394{,}5}_{PbO} : x;$$

$$x = 957{,}10.$$

L'analyse élémentaire du sucrate de plomb a donné à M. Péligot les résultats suivants :

Oxide de plomb.	= 59,30
Carbone.	= 19,14
Hydrogène. . . .	= 2,39
Oxigène.	= 19,17
	100,00

Dans le sucrate de plomb, 957,10 p. de sucre anhydre sont unies à 1394,5 d'oxide de plomb, et la somme de ces deux nombres est de 2351,60.

On trouvera donc les quantités de carbone, d'hydrogène et d'oxigène combinées à PbO, en établissant les proportions suivantes :

$$100 : 19{,}14 :: 2351{,}60 : x;$$
$$x = 450{,}09;$$

$$100 : 2{,}39 :: 2351{,}60 : x;$$
$$x = 56{,}20;$$

$$100 : 19{,}17 :: 2351{,}60 : x;$$
$$x = 450{,}80.$$

Pour connaître combien ces quantités représentent d'équivalents de carbone, d'hydrogène et d'oxigène, il faut les diviser par les équivalents correspondants : on a donc

$$\frac{450,09}{75} = 6,00 \text{ éq. de carbone.}$$

$$\frac{56,20}{12,5} = 4,49 \text{ éq. d'hydrogène.}$$

$$\frac{450,80}{100} = 4,50 \text{ éq. d'oxigène.}$$

La formule du sucrate de plomb est donc $PbO,C^6H^{4,49}O^{4,50}$. Mais le sucre à l'état de liberté a pour composition $C^{12}H^{11}O^{11}$. Pour rapprocher la formule du sucre anhydre de celle qui représente la composition du sucre hydraté, surtout pour faire disparaître les nombres fractionnaires 4,49 et 4,50, on multiplie par deux la formule du sucrate de plomb. On a alors :

$(PbO),^2\ C^{12}H^9O^9$ = sucrate de plomb;
$C^{12}H^9O^9,\ 2\ HO$ = sucre hydraté.

Le sucre est comparé alors à un acide bi-basique.

La combinaison de certaines essences avec l'acide chlorhydrique permet de trouver leur équivalent. Ainsi le camphre artificiel, ou chlorhydrate d'essence de térébenthine, étant formé de

Carbone	=	69,60
Hydrogène	=	9,85
Chlore	=	20,55
		100,00.

On détermine les quantités de carbone et d'hydrogène unis à un équivalent de chlore à l'aide des proportions suivantes :

$$20,55 : 69,60 :: 443 : x;$$
$$x = 1500;$$

$$20,55 : 9,85 :: 443 : x;$$
$$x = 212,5.$$

Le nombre 1500 représente 20 équivalents de carbone, et le nombre 212,4 correspond à 17 équivalents d'hydrogène. La composition du camphre artificiel de térébenthine est donc $C^{20}H^{17}Cl$, ou plutôt $C^{20}H^{16},HCl$. D'après cette dernière formule, le chlorhydrate d'essence de térébenthine est formé de 4 volumes d'essence et de 4 volumes d'acide chlorhydrique (V. *Essence de térébenthine*). L'équivalent de l'essence de térébenthine est donc représenté par 4 volumes ou par $C^{20}H^{16}$.

L'huile essentielle de citron a la même composition centésimale que l'essence de térébenthine ; mais son équivalent est deux fois moindre,

ainsi que l'indique l'analyse du chlorhydrate d'essence de citron. Ce composé est formé en effet de

Chlore.	33,94
Carbone.	57,44
Hydrogène. . . .	8,62
	100,00.

Il contient pour un équivalent, ou 443,20 de chlore, 10 équivalents ou 750,00 de carbone et 9 équivalents ou 112,5 d'hydrogène. Sa formule est donc $C^{10}H^9Cl$, ou plutôt $C^{10}H^8,HCl$, qui correspond à 4 volumes d'essence de citron réunis à 4 volumes de gaz acide chlorhydrique.

L'équivalent de l'huile essentielle de citron, c'est-à-dire la quantité qui sature 4 volumes ou un équivalent d'acide chlorhydrique, est donc $C^{10}H^8$, et cette formule correspond, comme l'ammoniaque AzH^3, comme l'hydrogène phosphoré PhH^3, à 4 volumes.

Nous venons de citer des exemples de corps neutres qui contractent avec les acides ou avec les bases des combinaisons dont on se sert pour fixer leur équivalent. Mais il arrive souvent que les corps organiques neutres ne se combinent ni avec les acides ni avec les bases ; on est obligé alors de déterminer leur équivalent, soit en se fondant sur leur densité de vapeur, lorsque les corps sont volatils, soit en examinant les dédoublements qu'ils éprouvent lorsqu'on les soumet à l'action des différents réactifs. Dans ce dernier cas, la formule que l'on adopte pour représenter l'équivalent, est celle qui permet d'expliquer le plus facilement les modifications que le corps éprouve lorsqu'on le décompose. Nous prendrons pour exemple la détermination de l'équivalent de l'alcool, qui est fondée, d'une part, sur la densité de vapeur de ce corps, et, de l'autre, sur ses réactions.

L'analyse élémentaire de l'alcool donne pour résultats :

$$\begin{aligned} C &= 52,18 \\ H &= 13,04 \\ O &= 34,78 \\ \hline & 100,00 \end{aligned}$$

En transformant cette composition centésimale en équivalents par la méthode que nous avons exposée précédemment, on trouve que la formule la plus simple de l'alcool serait C^2H^3O.

La densité de l'alcool déterminée par l'expérience est de 1,6133. Si maintenant on fait la somme de 4 volumes de vapeur de carbone, de 6 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxigène, on trouve :

4 vol. de vapeur de carbone	= 1,65660
6 volumes d'hydrogène	= 0,41520
1 volume d'oxigène	= 1,10563
	3,17743

Cette somme divisée par 2 donne un nombre qui se rapproche beaucoup de la densité de la vapeur d'alcool obtenue par l'expérience. Ainsi la formule de l'alcool C^2H^3O représente deux volumes de vapeur. Mais on sait que les équivalents des corps volatils correspondent pour la plupart à 4 volumes de vapeur ; la formule de l'alcool serait alors dans cette dernière hypothèse $C^4H^6O^2$.

On ne doit pas supposer que la formule de l'alcool puisse être représentée par un multiple de $C^4H^6O^2$, car alors la vapeur de l'alcool présenterait un état de condensation anormal et sortirait des règles ordinaires de la chimie.

La détermination de la densité de vapeur de l'alcool ne laisse donc d'incertitude qu'entre les deux formules C^2H^3O et $C^4H^6O^2$. Pour fixer définitivement cette formule, il faut avoir recours aux réactions chimiques.

On sait que l'alcool soumis à une action oxidante se transforme en acide acétique, comme l'exprime l'équation suivante :

$$C^4H^6O^2 + O^4 = H^2O^2 + C^4H^3O^3,HO.$$

Or, l'équivalent de l'acide acétique anhydre est représenté, comme on le sait, par la formule $C^4H^3O^3$. On voit donc que la transformation de l'alcool en acide acétique s'explique très facilement en représentant l'alcool par la formule $C^4H^6O^2$. Si, au contraire, on avait adopté pour l'équivalent de l'alcool C^2H^3O, en représentant sa conversion en acide acétique par la formule $C^2H^3O + O^2 = HO + \frac{C^4H^3O^3,HO}{2}$, on ferait intervenir dans la formule des fractions d'équivalents et l'on arriverait ainsi à une formule beaucoup plus compliquée que la précédente. D'autres réactions viennent encore confirmer la formule de l'alcool $C^4H^6O^2$. Lorsqu'on traite, en effet, l'alcool par l'acide sulfurique, on obtient de l'éther C^4H^5O et de l'hydrogène bi-carboné C^4H^4 qui dérivent de l'alcool d'une manière très simple, car ils n'en diffèrent que par une certaine proportion d'eau qui a été absorbée par l'acide sulfurique. C'est ce qu'expriment les formules suivantes :

$$C^4H^6O^2 + SO^3,HO = C^4H^4 + SO^3,3HO ;$$
$$C^4H^6O^2 + SO^3,HO = C^4H^5O + SO^3,2HO.$$

En résumé, on a donc représenté l'alcool par la formule $C^4H^6O^2$, 1° parce que cette formule correspond à 4 volumes de vapeur ; 2° parce que les réactions de l'alcool s'interprètent mieux ainsi.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ACIDES ORGANIQUES.

Avant d'entreprendre l'étude particulière des acides organiques, nous pensons qu'il est utile de présenter des considérations générales sur leurs

principales propriétés, et sur une classe de corps, les *amides*, qui en dérivent par l'action de l'ammoniaque.

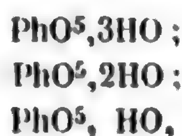
Les acides organiques constituent une des classes les plus nombreuses de la chimie; on les trouve abondamment répandus dans l'organisation végétale. Les chimistes peuvent, au moyen de leurs réactifs, non seulement en reproduire un certain nombre qui existent dans les végétaux, mais en créer aussi de nouveaux.

La netteté que ces corps présentent dans leurs réactions, leur facile production, leur importance industrielle les placent au premier rang parmi les substances organiques.

S'ils peuvent être comparés souvent aux acides minéraux par leur énergie, leur action sur le tournesol, la constitution de leurs sels, etc., ils s'en écartent par leur composition; en effet, tandis que la plupart des acides minéraux sont formés par la combinaison d'un radical avec l'oxigène ou l'hydrogène, les acides organiques sont formés d'oxigène, de carbone, d'hydrogène et d'azote, comme tous les corps organiques; et il est ordinairement impossible de représenter leur composition par un radical uni à l'oxigène ou l'hydrogène.

M. Liebig a introduit récemment dans l'étude des acides organiques des considérations théoriques du plus haut intérêt, qui sont venues détruire certaines anomalies que présentait l'histoire de ces composés.

On se rappelle que M. Graham a démontré que l'acide phosphorique anhydre PhO^5 forme trois hydrates


$PhO^5,3HO$;
$PhO^5,2HO$;
PhO^5, HO,

qui, dans leurs combinaisons salines, prennent, pour former des sels neutres, autant de base qu'ils contiennent d'équivalents d'eau. Le premier hydrate a été nommé *tribasique*, parce qu'il prend trois équivalents de base pour former un sel neutre; le second a été nommé *bibasique*, parce qu'il en prend deux équivalents, et le troisième, qui ne se combine jamais qu'à un seul équivalent de base pour constituer des sels neutres, a été appelé *monobasique*.

En examinant d'une manière générale les propriétés des acides organiques et surtout la constitution de leurs sels, M. Liebig a reconnu que les acides organiques semblables aux hydrates d'acide phosphorique pouvaient être monobasiques, bibasiques et tribasiques.

Dans l'étude d'un acide organique, il est donc important désormais de rechercher s'il est monobasique, bibasique ou tribasique.

L'étude des sels et l'examen de leurs principaux caractères permettent ordinairement de reconnaître dans quelle classe l'acide doit être rangé.

Nous devons dire, du reste, que les caractères sur lesquels on doit

s'appuyer pour décider si un acide est monobasique, bibasique ou tribasique, à part quelques exceptions, n'ont pas toujours le degré de certitude qu'on pourrait désirer, et que plusieurs acides, organiques ou inorganiques, qui, dans ces derniers temps, ont été considérés comme bibasiques, nous paraissent plutôt appartenir à la classe des acides monobasiques.

Lorsque nous traiterons de l'acide tartrique, qui est un acide bibasique, et de l'acide citrique, qui est tribasique, nous dirons par quels moyens on peut déterminer la basicité d'un acide organique.

Les acides organiques non azotés sont en général incolores, à l'exception toutefois de certains acides bruns et de quelques corps résineux. Ils sont presque tous solides et cristallisables; on cite cependant quelques acides liquides, tels que les acides formique, acétique, butyrique, valérianique, caproïque, caprique.

Les acides organiques peuvent être solubles ou insolubles dans l'eau. Il existe un certain rapport entre leur solubilité et le poids de leur équivalent.

Ceux qui ont un équivalent très lourd, sont presque toujours insolubles, ou du moins peu solubles dans l'eau. Tels sont les acides gras, les résines, etc.

Ceux qui ont au contraire un équivalent léger, sont presque toujours solubles dans l'eau. Nous citerons les acides acétique, formique, tartrique, citrique, lactique, malique, etc.

Un certain nombre d'acides organiques se volatilisent sans altération; d'autres se décomposent lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur.

Les acides qui se volatilisent sans altération, paraissent tous monobasiques; mais la réciproque n'a pas lieu. Ainsi beaucoup d'acides monobasiques se décomposent lorsqu'on les chauffe.

Tous les acides polybasiques sont fixes et se décomposent lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur.

Il paraît exister aussi une certaine relation entre la volatilité d'un acide et la quantité d'oxigène qu'il contient. Ainsi les acides volatils, considérés à l'état anhydre, c'est-à-dire dans les sels, contiennent tous 3 ou 5 équivalents d'oxigène, comme le démontre le tableau suivant :

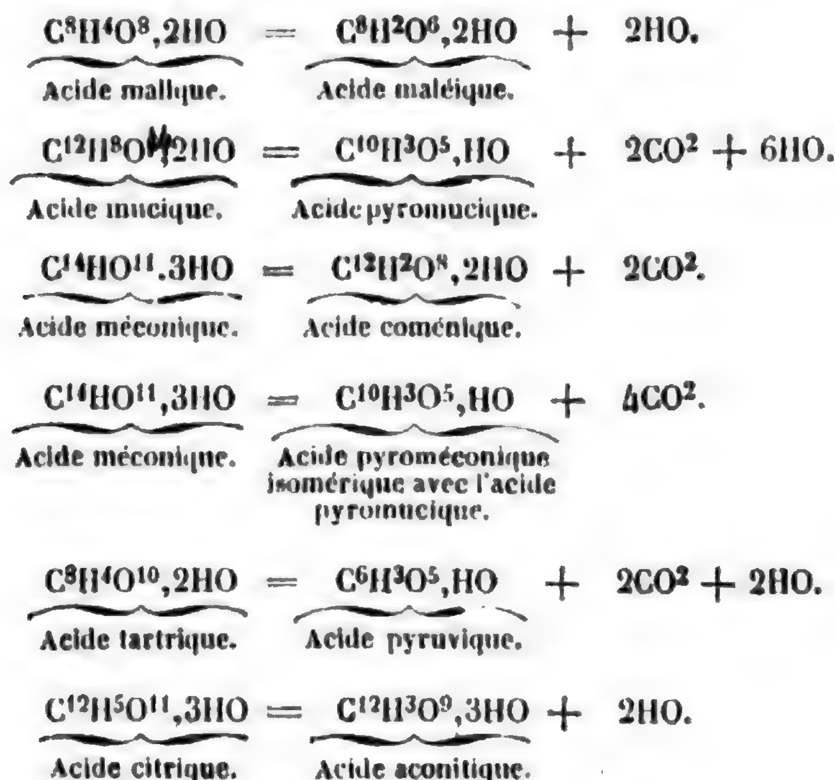
TABLEAU DES PRINCIPAUX ACIDES VOLATILS.

Acide acétique.	$C^4H^4O^4 = C^4H^3O^3,HO.$
Acide acétique monochloré. . .	$C^4H^3ClO^4 = C^4H^2ClO^3,HO.$
Acide chloracétique.	$C^4HCl^3O^4 = C^4Cl^3O^3,HO.$
Acide sulfacétique.	$C^4H^4O^4,2(SO^3) = C^4H^2O^2(SO^3)^2,2(HO).$
Acide acrylique	$C^6H^4O^4 = C^6H^3O^3,HO.$
Acide adipique.	$C^6H^5O^4 = C^6H^4O^3,HO.$
Acide anamirtique.	$C^{35}H^{35}O^4 = C^{35}H^{34}O^3,HO.$

Acide angélique.	$C^{10}H^{8}O^{4} = C^{10}H^{7}O^{3},HO.$
Acide benzoïque.	$C^{14}H^{6}O^{4} = C^{14}H^{5}O^{3},HO.$
Acide chlorobenzoïque.	$C^{14}H^{5}ClO^{3} = C^{14}H^{4}ClO^{3},HO.$
Acide bichlorobenzoïque. . . .	$C^{14}H^{4}Cl^{2}O^{4} = C^{14}H^{3}Cl^{2}O^{3},HO.$
Acide trichlorobenzoïque . . .	$C^{14}H^{3}Cl^{3}O^{4} = C^{14}H^{2}Cl^{3}O^{3},HO.$
Acide nitrobenzoïque	$C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{4} = C^{14}H^{4}(AzO^{4})O^{3},HO.$
Acide binitrobenzoïque	$C^{14}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{4} = C^{14}H^{3}(AzO^{4})^{2}O^{3}HO.$
Acide butyrique.	$C^{8}H^{8}O^{4} = C^{8}H^{7}O^{3},HO.$
Acide butyrique bichloré. . . .	$C^{8}H^{6}Cl^{2}O^{4} = C^{8}H^{5}Cl^{2}O^{3},HO.$
Acide butyrique quadrichloré.	$C^{8}H^{4}Cl^{4}O^{4} = C^{8}H^{3}Cl^{4}O^{3},HO.$
Acide campholique	$C^{20}H^{18}O^{4} = C^{20}H^{17}O^{3},HO.$
Acide caprique.	$C^{20}H^{20}O^{4} = C^{20}H^{19}O^{3},HO.$
Acide caproïque.	$C^{12}H^{12}O^{4} = C^{12}H^{11}O^{3},HO.$
Acide caprylique.	$C^{16}H^{16}O^{4} = C^{16}H^{15}O^{3},HO.$
Acide cérotique	$C^{54}H^{54}O^{4} = C^{54}H^{53}O^{3},HO.$
Acide cinnamique.	$C^{18}H^{8}O^{4} = C^{18}H^{7}O^{3},HO.$
Acide chlorocinnamique. . . .	$C^{18}H^{7}ClO^{4} = C^{18}H^{6}ClO^{3},HO.$
Acide nitrocinnamique.	$C^{18}H^{7}(AzO^{4})O^{4} = C^{18}H^{6}(AzO^{4})O^{3},HO.$
Acide cocinique.	$C^{22}H^{22}O^{4} = C^{22}H^{21}O^{3},HO.$
Acide cuminique.	$C^{20}H^{12}O^{4} = C^{20}H^{11}O^{3},HO.$
Acide nitrocuminique.	$C^{20}H^{11}(AzO^{4})O^{4} = C^{20}H^{10}(AzO^{4})O^{3},HO.$
Acide binitrocuminique. . . .	$C^{20}H^{10}(AzO^{4})^{2}O^{4} = C^{20}H^{9}(AzO^{4})^{2}O^{3},HO.$
Acide élaïdique	$C^{36}H^{34}O^{4} = C^{36}H^{33}O^{3},HO.$
Acide éthalique.	$C^{32}H^{32}O^{4} = C^{32}H^{31}O^{3},HO.$
Acide eugénique.	$C^{20}H^{12}O^{4} = C^{20}H^{11}O^{3},HO.$
Acide formique.	$C^{2}H^{2}O^{4} = C^{2}HO^{3},HO.$
Acide fumarique.	$C^{4}H^{2}O^{4} = C^{4}HO^{3},HO.$
Acide laurique.	$C^{24}H^{24}O^{4} = C^{24}H^{23}O^{3},HO.$
Acide margarique.	$C^{34}H^{34}O^{4} = C^{34}H^{33}O^{3},HO.$
Acide métacétique.	$C^{6}H^{6}O^{4} = C^{6}H^{5}O^{3},HO.$
Acide métacétonitrique	$C^{6}H^{5}(AzO^{4})O^{4} = C^{6}H^{4}(AzO^{4})O^{3},HO.$
Acide myristique	$C^{28}H^{28}O^{4} = C^{28}H^{27}O^{3},HO.$
Acide œnanthylique.	$C^{14}H^{14}O^{4} = C^{14}H^{13}O^{3},HO.$
Acide oléique	$C^{36}H^{34}O^{4} = C^{36}H^{33}O^{3},HO.$
Acide pélargonique	$C^{18}H^{18}O^{4} = C^{18}H^{27}O^{3},HO.$
Acide pimélique.	$C^{7}H^{6}O^{4} = C^{7}H^{5}O^{3},HO.$
Acide salicyleux.	$C^{14}H^{6}O^{4} = C^{14}H^{5}O^{3},HO.$
Acide chlorosalicyleux.	$C^{14}H^{5}ClO^{4} = C^{14}H^{4}ClO^{3},HO.$
Acide bromosalicyleux.	$C^{14}H^{5}BrO^{4} = C^{14}H^{4}BrO^{3},HO.$
Acide iodosalicyleux.	$C^{14}H^{5}IO^{4} = C^{14}H^{4}IO^{3},HO.$
Acide nitrosalicyleux	$C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{4} = C^{14}H^{4}(AzO^{4})O^{3},HO.$
Acide sébacique.	$C^{10}H^{9}O^{4} = C^{10}H^{8}O^{3},HO.$
Acide subérique.	$C^{8}H^{7}O^{4} = C^{8}H^{6}O^{3},HO.$
Acide térébenzique	$C^{14}H^{7}O^{4} = C^{14}H^{6}O^{3},HO.$
Acide toluique.	$C^{16}H^{8}O^{4} = C^{16}H^{7}O^{3},HO.$
Acide nitrotoluique	$C^{16}H^{7}(AzO^{4})O^{4} = C^{16}H^{6}(AzO^{4})O^{3},HO.$
Acide valérique.	$C^{10}H^{10}O^{4} = C^{10}H^{9}O^{3},HO.$

Acide chlorovalérisique	$C^{10}H^7Cl^3O^4 = C^{10}H^6Cl^3O^3,HO$.
Acide chlorovalérosique. . . .	$C^{10}H^6Cl^4O^4 = C^{10}H^5Cl^4O^3,HO$.
Acide anisique.	$C^{16}H^8O^6 = C^{16}H^7O^5,HO$.
Acide chloranisique.	$C^{16}H^7ClO^6 = C^{16}H^6ClO^5,HO$.
Acide bromanisique	$C^{16}H^7BrO^6 = C^{14}H^6BrO^5,HO$.
Acide nitranisique.	$C^{16}H^7(AzO^4)O^6 = C^{16}H^6(AzO^4)O^5,HO$.
Acide ampélique.	$C^{14}H^6O^6 = C^{14}H^5O^5,HO$.
Acide benzilique.	$C^{28}H^{12}O^6 = C^{28}H^{11}O^5,HO$.
Acide coumarique.	$C^{18}H^8O^6 = C^{18}H^7O^5,HO$.
Acide gaulthérique	$C^{16}H^8O^6 = C^{16}H^7O^5,HO$.
Acide gaulthérique chloré. . .	$C^{16}H^7ClO^6 = C^{16}H^6ClO^5,HO$.
Acide gaulthérique bichloré. .	$C^{16}H^6Cl^2O^6 = C^{16}H^5Cl^2O^5,HO$.
Acide gaulthérique bromé. . .	$C^{16}H^7BrO^6 = C^{16}H^6BrO^5,HO$.
Acide gaulthérique bibromé. .	$C^{16}H^6Br^2O^6 = C^{16}H^5Br^2O^5,HO$.
Acide gaulthérique nitré. . . .	$C^{16}H^7(AzO^4)O^6 = C^{16}H^6(AzO^4)O^5,HO$.
Acide gaulthérique binitré. . .	$C^{16}H^6(AzO^4)^2O^6 = C^{16}H^5(AzO^4)^2O^5,HO$.
Acide gaulthérique trinitré. .	$C^{16}H^5(AzO^4)^3O^6 = C^{16}H^4(AzO^4)^3O^5,HO$.
Acide pyroméconique.	$C^{10}H^4O^6 = C^{10}H^3O^5,HO$.
Acide pyruvique.	$C^6H^4O^6 = C^6H^3O^5,HO$.
Acide salicylique	$C^{14}H^6O^6 = C^{14}H^5O^5,HO$.
Acide chlorosalicylique	$C^{14}H^5ClO^6 = C^{14}H^4ClO^5,HO$.
Acide bichlorosalicylique . . .	$C^{14}H^4Cl^2O^6 = C^{14}H^3Cl^2O^5,HO$.
Acide bromosalicylique	$C^{14}H^5BrO^6 = C^{14}H^4BrO^5,HO$.
Acide bibromosalicylique . . .	$C^{14}H^4Br^2O^6 = C^{14}H^3Br^2O^5,HO$.
Acide nitrosalicylique.	$C^{14}H^5(AzO^4)O^6 = C^{14}H^4(AzO^4)O^5,HO$.
Acide binitrosalicylique	$C^{14}H^4(AzO^4)^2O^6 = C^{14}H^3(AzO^4)^2O^5,HO$.

Les acides polybasiques que l'on soumet à la distillation donnent naissance à des acides pyrogénés qui ne diffèrent de l'acide primitif que par de l'eau ou de l'acide carbonique (Pelouze). Exemple :



$$\underbrace{C^8H^4O^8,2HO}_{\text{Acide malique.}} = \underbrace{C^8H^2O^6,2HO}_{\text{Acide maléique.}} + 2HO.$$

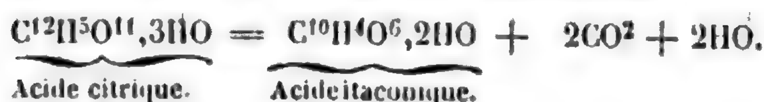
$$\underbrace{C^{12}H^8O^{14},2HO}_{\text{Acide mucique.}} = \underbrace{C^{10}H^3O^5,HO}_{\text{Acide pyromucique.}} + 2CO^2 + 6HO.$$

$$\underbrace{C^{14}HO^{11},3HO}_{\text{Acide méconique.}} = \underbrace{C^{12}H^2O^8,2HO}_{\text{Acide coménique.}} + 2CO^2.$$

$$\underbrace{C^{14}HO^{11},3HO}_{\text{Acide méconique.}} = \underbrace{C^{10}H^3O^5,HO}_{\text{Acide pyroméconique isomérique avec l'acide pyromucique.}} + 4CO^2.$$

$$\underbrace{C^8H^4O^{10},2HO}_{\text{Acide tartrique.}} = \underbrace{C^6H^3O^5,HO}_{\text{Acide pyruvique.}} + 2CO^2 + 2HO.$$

$$\underbrace{C^{12}H^5O^{11},3HO}_{\text{Acide citrique.}} = \underbrace{C^{12}H^3O^9,3HO}_{\text{Acide aconitique.}} + 2HO.$$



$$\underbrace{C^{12}H^5O^{11},3HO}_{\text{Acide citrique.}} = \underbrace{C^{10}H^4O^6,2HO}_{\text{Acide itaconique.}} + 2CO^2 + 2HO.$$

Nous donnerons ici un tableau qui représente la composition des principaux acides pyrogénés.

ACIDES PYROGÉNÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE CITRIQUE $C^{12}H^5O^{11},3HO$.

Acide aconitique. . . . . $C^{12}H^6O^{12} = C^{12}H^3O^9,3HO$.
Acide citraconique. . . . . $C^{10}H^6O^8 = C^{10}H^4O^6,2HO$.
Acide citraconique anhydre. . . $C^{10}H^4O^6$.
Acide itaconique. . . . . $C^{10}H^6O^8 = C^{10}H^4O^6,2HO$.

ACIDES PYROGÉNÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE GALLIQUE $C^7H^3O^5 = C^7H^2O^4,HO$.

Acide pyrogallique. . . . . $C^6H^3O^3$.
Acide métagallique. . . . . $C^{12}H^4O^4 = C^{12}H^3O^3,HO$.
Acide ellagique. . . . . $C^{14}H^2O^7,HO$.

ACIDES PYROGÉNÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE LACTIQUE $C^6H^6O^6 = C^6H^5O^5,HO$.

Acide lactique anhydre. . . . . . $C^6H^5O^5$.
Lactide. . . . . $C^6H^4O^4$.

ACIDES PYROGÉNÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE MALIQUE $C^8H^6O^{10} = C^8H^4O^8,2HO$.

Acide maléique. . . . . $C^8H^4O^8 = C^8H^2O^6,2HO$.
Acide paramaléiq. (acide fumariq.) $C^4H^2O^4 = C^4HO^3,HO$.

ACIDES PYROGÉNÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE MÉCONIQUE $C^{14}HO^{11},3HO$.

Acide coménique. . . . . $C^{12}H^2O^8,2HO$.
Acide paracoménique . . . . . . $C^{12}H^2O^8,2HO$.
Acide pyroméconique . . . . . . $C^{10}H^3O^5,HO$.

ACIDES PYROGÉNÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE TARTRIQUE ET DE L'ACIDE PARATARTRIQUE.

1° *Acide tartrique* $C^8H^4O^{10},2HO$.

Acide tartralique. . . . . $C^8H^4O^{10},1\ 1/2HO$.
Acide tartrélique . . . . $C^8H^4O^{10},HO$.
Acide tartrique anhydre. . . . . . $C^8H^4O^{10}$.
Acide pyrotartrique. . . . . $C^{10}H^6O^6,2HO$.
Acide pyruvique . . . . $C^6H^3O^5,HO$.

2° *Acide paratartrique* $C^8H^4O^{10},2HO$.

Acide paratartralique . . . . $C^8H^4O^{10},1\ 1/2HO$.
Acide paratartrélique . . . . $C^8H^4O^{10},HO$.
Acide paratartrique anhydre. . . . $C^8H^4O^{10}$.

ACIDE PYROGÉNÉ DÉRIVÉ DE L'ACIDE PHTALIQUE $C^{16}H^6O^8 = C^{16}H^4O^6,2HO$.

Acide phtalique anhydre. . . . . . $C^{16}H^4O^6$.

ACIDE PYROGÉNÉ DÉRIVÉ DE L'ACIDE TÉRÉBIQUE $C^{14}H^{10}O^8 = C^{14}H^9O^7,HO$.

Acide pyrotérébique. . . . . $C^{12}H^{10}O^4 = C^{12}H^9O^3,HO$.

Les acides pyrogénés une fois formés ne peuvent plus reproduire les acides qui leur ont donné naissance; mais il arrive quelquefois qu'un acide organique, avant de produire des corps pyrogénés, se déshydrate complétement et se transforme en acide anhydre.

Les acides anhydres paraissent avoir pour les bases une certaine indifférence : ils ne réagissent pas sur le papier de tournesol, et produisent des amides lorsqu'on les met en présence du gaz ammoniac.

Par un contact prolongé avec l'eau froide ou sous l'influence de l'ébullition, les acides anhydres s'hydratent et reconstituent les acides primitifs. Mais, en se combinant ainsi avec l'eau, les acides anhydres ne reprennent pas toujours immédiatement leur maximum d'eau et peuvent former une série d'hydrates intermédiaires qui constituent autant d'acides particuliers, possédant chacun des capacités de saturation spéciales et rappelant, par leurs propriétés générales, les caractères des hydrates de l'acide phosphorique. Les acides tartrique et paratartrique anhydres présentent des exemples remarquables d'hydratations successives. (Fremy.)

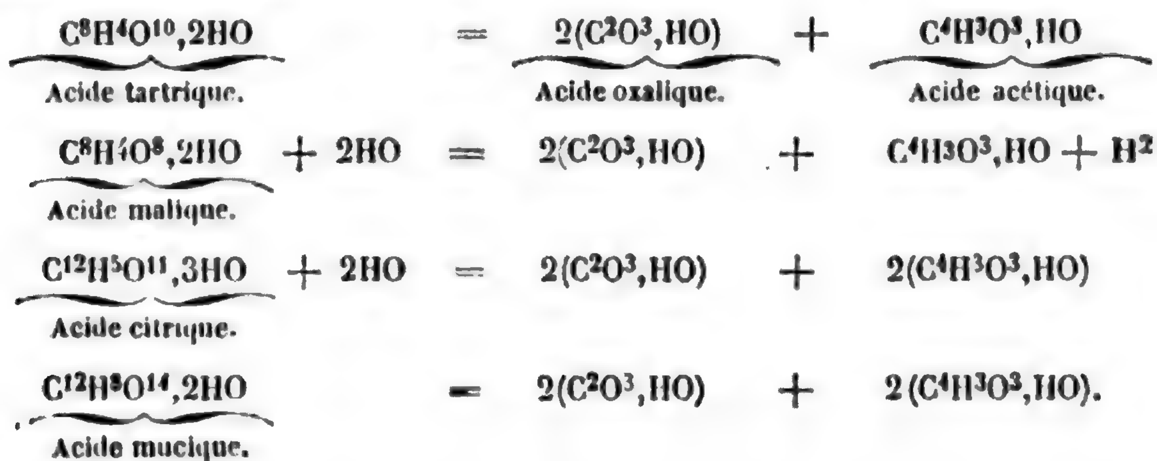
Le chlore attaque un certain nombre d'acides organiques, et produit des acides chlorés; c'est ainsi que, sous l'influence du chlore,

L'acide acétique $C^4H^3O^3,HO$ se change en $\underbrace{C^4Cl^3O^3,HO}_{\text{Acide chloracétique.}}$ (Dumas).

L'acide valérianique $C^{10}H^9O^3,HO$ id. $\left\{\begin{array}{l} C^{10}H^6Cl^3O^3,HO \\ C^{10}H^5Cl^4O^3,HO \end{array}\right\}$ (Dumas et Stas).

L'acide azotique décompose la plupart des acides organiques, produit de l'eau, de l'acide carbonique, des acides plus oxigénés que l'acide primitif et ordinairement de l'acide oxalique. Dans un grand nombre de cas, en soumettant un acide organique à l'action de l'acide azotique, on obtient des acides azotés.

L'hydrate de potasse en fusion transforme plusieurs acides organiques en acide acétique et en acide oxalique, et détermine quelquefois un dégagement d'hydrogène.



$$\underbrace{C^8H^4O^{10},2HO}_{\text{Acide tartrique.}} = \underbrace{2(C^2O^3,HO)}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acide acétique.}}$$

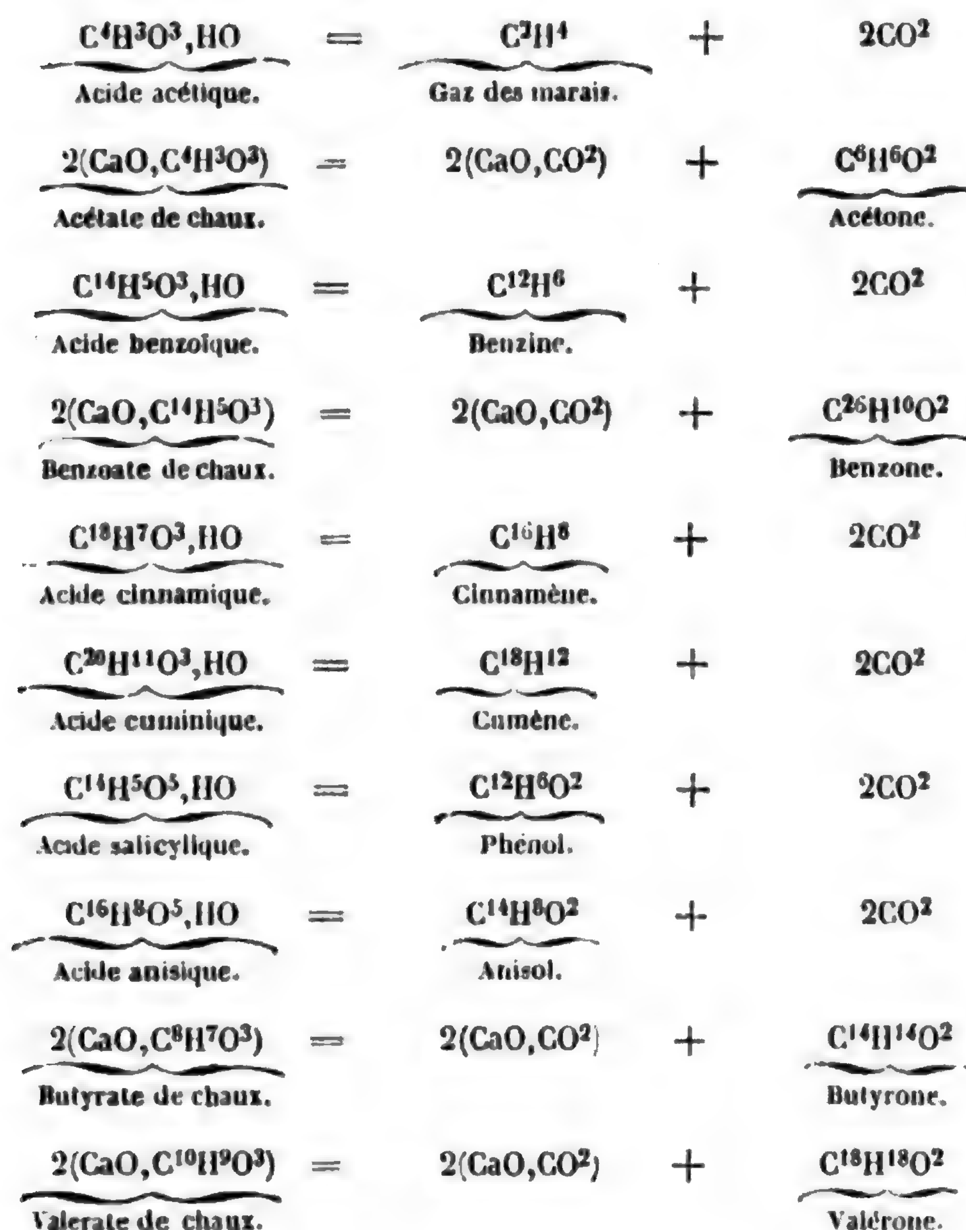
$$\underbrace{C^8H^4O^8,2HO}_{\text{Acide malique.}} + 2HO = 2(C^2O^3,HO) + C^4H^3O^3,HO + H^2$$

$$\underbrace{C^{12}H^5O^{11},3HO}_{\text{Acide citrique.}} + 2HO = 2(C^2O^3,HO) + 2(C^4H^3O^3,HO)$$

$$\underbrace{C^{12}H^8O^{14},2HO}_{\text{Acide mucique.}} = 2(C^2O^3,HO) + 2(C^4H^3O^3,HO).$$

Les acides organiques volatils se décomposent en général d'une manière très nette lorsqu'on les distille avec de la chaux ou de la barite :

les éléments de l'acide carbonique restent combinés à ces bases, et il se dégage, des carbures d'hydrogène, des essences oxigénées ou des acétones.



$$\underbrace{C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acide acétique.}} = \underbrace{C^2H^4}_{\text{Gaz des marais.}} + 2CO^2$$

$$\underbrace{2(CaO,C^4H^3O^3)}_{\text{Acétate de chaux.}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{Acétone.}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^5O^3,HO}_{\text{Acide benzoïque.}} = \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + 2CO^2$$

$$\underbrace{2(CaO,C^{14}H^5O^3)}_{\text{Benzoate de chaux.}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{26}H^{10}O^2}_{\text{Benzone.}}$$

$$\underbrace{C^{18}H^7O^3,HO}_{\text{Acide cinnamique.}} = \underbrace{C^{16}H^8}_{\text{Cinnamène.}} + 2CO^2$$

$$\underbrace{C^{20}H^{11}O^3,HO}_{\text{Acide cuminique.}} = \underbrace{C^{18}H^{12}}_{\text{Cumène.}} + 2CO^2$$

$$\underbrace{C^{14}H^5O^5,HO}_{\text{Acide salicylique.}} = \underbrace{C^{12}H^6O^2}_{\text{Phénol.}} + 2CO^2$$

$$\underbrace{C^{16}H^8O^5,HO}_{\text{Acide anisique.}} = \underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{Anisol.}} + 2CO^2$$

$$\underbrace{2(CaO,C^8H^7O^3)}_{\text{Butyrate de chaux.}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{14}H^{14}O^2}_{\text{Butyrone.}}$$

$$\underbrace{2(CaO,C^{10}H^9O^3)}_{\text{Valerate de chaux.}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{18}H^{18}O^2}_{\text{Valérone.}}$$

Lorsqu'on fait passer à travers un tube rouge les vapeurs d'acides volatils, on leur fait éprouver des décompositions semblables à celles dont nous venons de parler.

On a vu, dans le tableau précédent, que deux équivalents d'acétate de chaux, soumis à la distillation, se décomposent en deux équivalents de carbonate de chaux et en un corps volatil $C^6H^6O^2$ qui a été nommé *acétone*.

En examinant la distillation d'un certain nombre de sels de chaux, tels que les benzoates, les valérates, les butyrates, les margarates, les stéarates, etc., on est parvenu à produire une série de corps qui prennent naissance dans les mêmes conditions que l'acétone et qui diffèrent de l'acide existant dans le sel de chaux, par un équivalent d'acide carbonique : ces corps ont reçu le nom générique d'*acétones*.

Les principales acétones sont :

Acétone	$C^6H^6O^2$	Bromeuxanthone	$C^{40}H^9Br^3O^{12}$
Benzone	$C^{26}H^{10}O^2$	Lactone	$C^{10}H^8O^4$
Butyrone	$C^{14}H^{14}O^2$	Margarone	$C^{66}H^{66}O^2$
Campholone	$C^{38}H^{34}O^2$	Métacétone	$C^{10}H^{10}O^2$
Dammarone	$C^{76}H^{60}O^2$	Subérone	$C^{16}H^{14}O^2$
Euxanthone	$C^{40}H^{12}O^{12}$	Valérone	$C^{18}H^{18}O^2$.
Chloreuxanthone	$C^{40}H^9Cl^3O^{12}$		

L'acide sulfurique chauffé avec les acides organiques détermine souvent leur décomposition en s'emparant d'une partie de leur eau ; il arrive quelquefois que l'acide sulfurique se combine avec l'acide organique pour former un acide double.

Les acides organiques distillés avec de l'acide phosphorique sont, dans quelques cas, déshydratés et convertis en carbures d'hydrogène.

Mode de production des acides organiques.

Les réactifs que l'on emploie le plus souvent pour produire les acides organiques sont les agents d'oxidation, tels que l'acide azotique, l'acide chromique, l'acide plombique, le mélange de peroxide de manganèse et d'acide sulfurique, l'hydrate de potasse, le chlore aqueux, etc.

L'acide azotique concentré et le mélange de peroxide de manganèse et d'acide sulfurique sont des agents énergiques, et produisent des acides qui s'éloignent ordinairement des corps organiques que l'on a soumis à leur action ; c'est sous l'influence de ces réactifs que se forment l'acide oxalique et l'acide formique, c'est-à-dire des acides qui représentent les derniers termes d'oxidation des molécules organiques.

Lorsqu'on veut produire des oxidations très faibles, on doit employer l'acide plombique et l'acide azotique étendus d'eau.

L'hydrate de potasse doit être considéré aussi comme un agent d'oxidation peu énergique et qui produit des acides présentant en général des relations de composition simples avec les corps qui les ont produits. Ainsi, l'hydrate de potasse oxide un grand nombre d'huiles essentielles sans brûler leur carbone ; il produit les acides benzoïque, cinnamique, valérianique, cuminique, etc.

La potasse en dissolution dans l'eau est employée souvent pour produire des acides qui dérivent d'un autre corps organique, soit par oxidation soit par dédoublement ; c'est ainsi que se forment les acides gras qui proviennent du dédoublement des corps gras neutres, sous l'influence de la potasse.

L'oxigène, en présence du noir de platine, peut oxider les alcools et produire un certain nombre d'acides organiques ; c'est sous cette influence que se forment les acides acétique, formique, valérianique, etc.

Les fermentations donnent naissance également à des acides organi-

ques : les fermentations acétique, lactique, tannique, pectique, butyrique se produisent sous l'influence des ferments.

Les acides organiques s'engendrent encore par l'action de la chaleur. C'est ainsi que se forment les acides pyrogénés : l'acide acétique se forme dans la distillation de presque tous les corps neutres et de plusieurs acides organiques.

Les acides azotés peuvent être produits par des méthodes différentes : 1° en soumettant des corps organiques à l'influence de l'acide azotique, ou mieux d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique ; 2° en faisant agir de l'ammoniaque sur des corps organiques, ou bien, en décomposant des sels ammoniacaux ; 3° par l'action de la potasse sur certaines matières neutres azotées.

Les acides azotés produits par ces méthodes diffèrent entre eux par leurs propriétés générales : les acides obtenus au moyen de l'acide azotique sont souvent jaunes ; ils forment avec les bases des sels qui détonent ou qui fusent, lorsqu'on les soumet à l'influence de la chaleur, et qui se rapprochent, sous ce rapport, des azotates : lorsqu'on chauffe leurs sels avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxide de manganèse, il se dégage des vapeurs nitreuses.

Nous citerons les acides :

Nitranisique	$C^{16}H^{9}(AzO^{4})O^{6}$	Nitrodracylique. . . .	$C^{16}H^{6}(AzO^{4})O^{4}$
Nitrobenzoïque . . .	$C^{16}H^{5}(AzO^{4})O^{4}$	Nitromarique.	$C^{40}H^{26}(AzO^{4})^{2}O^{8}$
Binitrobenzoïque . .	$C^{14}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{4}$	Nitrophésinique . . .	$C^{12}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{2}$
Nitrocinnamique. . .	$C^{18}H^{7}(AzO^{4})O^{4}$	Nitrophénisique . . .	$C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}$
Nitrocuminique . . .	$C^{20}H^{11}(AzO)^{4}O^{4}$	Nitrophtalique. . . .	$C^{16}H^{8}(AzO^{4})O^{6}$
Binitrocuminique . .	$C^{20}H^{10}(AzO^{4})^{2}O^{4}$	Nitrosalicylique. . . .	$C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{6}$
Nitreuxanthique . . .	$C^{40}H^{16}(AzO^{4})O^{22}$	Binitrosalicylique. . .	$C^{14}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{6}$
Métacétonitrique. . .	$C^{6}H^{5}(AzO^{4})O^{4}$	Nitrotoluique.	$C^{16}H^{7}(AzO^{4})O^{4}$.

Les acides azotés qui dérivent d'un composé ammoniacal se rapprochent beaucoup par leurs caractères des acides azotés que l'on trouve dans l'organisation animale ou végétale ; leurs sels ne détonent pas sous l'influence de la chaleur ; lorsqu'on les fait bouillir avec de la potasse, ils dégagent facilement de l'ammoniaque.

GÉNÉRALITÉS SUR LES AMIDES.

En étudiant la distillation de l'oxalate d'ammoniaque, M. Dumas découvrit, en 1830, une nouvelle substance, l'oxamide, qui ne différait du sel ammoniacal que par deux équivalents d'eau : voyant que l'oxamide pouvait dans plusieurs circonstances reprendre les deux équivalents d'eau que la chaleur lui avait fait perdre en reconstituant l'oxalate d'ammoniaque, M. Dumas pensa, dès cette époque, que plusieurs sels ammoniacaux pourraient donner naissance à des corps comparables à l'oxamide, et il

proposa de considérer cette substance comme le type d'une famille à laquelle il donna le nom d'*Amides* : ces prévisions se sont réalisées, et la classe des amides tend chaque jour à s'augmenter à mesure que l'on étudie mieux les propriétés des sels ammoniacaux.

On donne le nom d'amide à tout corps azoté neutre, acide ou basique, qui diffère d'un sel ammoniacal par les éléments de l'eau et qui régénère un sel ammoniacal lorsqu'on le soumet à des influences qui déterminent la fixation de l'eau.

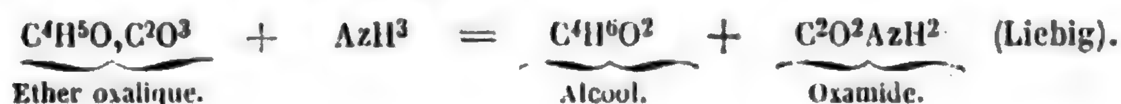
AMIDES NEUTRES.

Les amides neutres sont appelées simplement *amides*. On les prépare par différentes méthodes :

1° Par la distillation des sels ammoniacaux : c'est ainsi que M. Dumas a préparé l'oxamide.

$$AzH^3,HO,C^2O^3 = 2HO + \underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}}$$

2° Par l'action de l'ammoniaque liquide sur les éthers; il se forme alors de l'alcool et une amide.



$$\underbrace{C^4H^5O,C^2O^3}_{\text{Ether oxalique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}} \quad \text{(Liebig).}$$

On voit que dans cette réaction, un équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque se combine à un équivalent d'oxigène de l'acide oxalique, pour former de l'eau qui s'unit à l'éther C^4H^5O contenu dans l'éther oxalique et donne naissance à de l'alcool $C^4H^6O^2$.

Ce mode de production des amides est beaucoup plus facile que celui qui repose sur la distillation des sels ammoniacaux ; il est d'ailleurs d'une application générale et permet de calculer en quelque sorte la quantité d'amide qui doit se produire ; tandis que dans la distillation d'un sel ammoniacal il est impossible d'empêcher la production de produits secondaires (cyanogène, carbonate d'ammoniaque, etc.) qui entraînent nécessairement une perte de produits.

Pour obtenir une amide par la seconde méthode, il suffit de mettre l'ammoniaque liquide en contact avec l'éther. L'amide se forme quelquefois instantanément, exemple : l'oxamide, la mucamide ; quelquefois la réaction ne se manifeste qu'au bout de quelques minutes, exemple : la chloracétamide ; d'autres fois, le contact doit être prolongé pendant plusieurs heures, exemple : l'acétamide ; il peut arriver enfin que la réaction soit d'une grande lenteur et qu'elle exige plusieurs mois, comme pour la margaramide.

D'après MM. Dumas, Malaguti et Leblanc, on peut faciliter la pro-

duction de certaines amides ne introduisant le mélange d'éther et d'ammoniaque dans des tubes que l'on ferme des deux bouts à la lampe et que l'on expose pendant quelques jours à une température de 100°. C'est ainsi que ces chimistes ont pu préparer plusieurs amides, et notamment la benzamide qui, par le procédé ordinaire, exige plusieurs mois pour se produire.

3° On peut encore préparer des amides neutres en soumettant à l'action du gaz ammoniac certains acides anhydres provenant de la déshydratation d'un acide organique. C'est ainsi que l'on a préparé la lactamide $C^6H^4O^4,AzH^2$, en faisant passer du gaz ammoniac sur la lactide $C^6H^4O^4$.

4° On obtient quelquefois des amides en traitant des corps chlorés par l'ammoniaque. Ainsi la benzamide prend naissance dans la réaction de l'ammoniaque sur le chlorure de benzoïle :

$$\underbrace{C^{14}H^5O^2Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + 2AzH^3 = AzH^3,HCl + \underbrace{C^{14}H^5O^2AzH^2}_{\text{Benzamide.}}$$

5° Il peut arriver que les amides résultent du dédoublement d'un corps azoté. On a obtenu la benzamide en traitant l'acide hippurique par l'acide plombique.

Les amides sont en général peu solubles dans l'eau froide. On cite cependant quelques amides, telles que l'acétamide, la métacétamide qui sont très solubles et même déliquescentes. Leur saveur est quelquefois légèrement sucrée. Presque toutes les amides sont fusibles, plusieurs sont volatiles. D'après les observations de M. Malaguti, presque toutes les amides décomposées par une température élevée donnent du cyanogène et du para-cyanogène.

Les amides se transforment en sels ammoniacaux par une longue ébullition dans l'eau. Cette transformation devient plus rapide lorsqu'on dépasse une température de 100°.

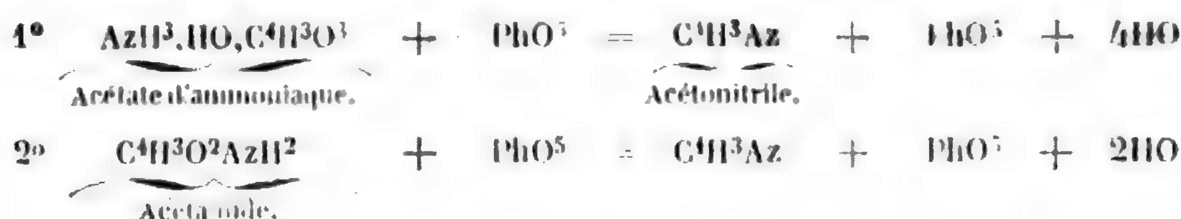
Les alcalis employés à froid n'exercent pas d'action immédiate sur les amides ; mais, par un contact prolongé, ils déterminent leur transformation en sels ammoniacaux. Si l'alcali employé est de l'ammoniaque, on obtient un sel ammoniacal par la décomposition de l'amide ; mais si l'alcali agissant est de la potasse ou de la soude, le sel ammoniacal est décomposé à mesure qu'il se forme, l'ammoniaque est mise en liberté et l'on obtient un sel à base de potasse ou de soude.

La transformation des amides en sels ammoniacaux sous l'influence des alcalis est d'autant plus prompte que l'on fait intervenir l'action d'une chaleur plus élevée. Aussi, pour reconnaître la présence d'une amide, est-on dans l'habitude de la broyer à froid avec un peu de chaux hydratée ou avec une dissolution concentrée de potasse. Il ne se fait pas d'abord de dégagement d'ammoniaque, mais en faisant bouillir, la production d'ammoniaque se manifeste aussitôt.

Les acides minéraux étendus d'eau décomposent également les amides et les transforment en sels ammoniacaux; seulement leur action est plus lente que celle des alcalis. Mais si l'on opère à chaud, la transformation est rapide : il se forme un sel ammoniacal qui contient l'acide minéral employé, et l'on obtient à l'état libre l'acide dérivé de l'amide.

L'action des acides concentrés sur les amides n'est pas la même que celle des acides étendus; elle se complique nécessairement de l'action particulière de l'acide minéral employé sur l'acide organique dérivé de l'amide. Ainsi l'acide oxalique est décomposé par l'acide sulfurique concentré en acide carbonique et en oxide de carbone. On comprend donc que l'acide sulfurique concentré, agissant sur l'oxamide, produise du sulfate d'ammoniaque et un dégagement d'oxide de carbone et d'acide carbonique. Toutes les fois qu'un acide organique sera attaquable par l'acide azotique, en soumettant son amide à l'action de ce dernier acide, il se dégagera en abondance de l'azote et des vapeurs rutilantes.

L'action de l'acide phosphorique anhydre sur les amides mérite de fixer l'attention des chimistes. Son étude, entreprise dans ces derniers temps par MM. Dumas, Malaguti et Leblanc, a jeté un jour inattendu sur l'histoire des amides. L'acide phosphorique anhydre se borne à soustraire aux amides les éléments de deux équivalents d'eau. L'action de cet acide anhydre peut donc être considérée comme purement déshydratante, ce qui s'accorde, du reste, avec le mode d'action générale de cet acide. Si, au lieu de faire agir l'acide phosphorique anhydre sur les amides, on le fait agir sur les sels ammoniacaux correspondants, on arrive encore au même résultat : dans un cas, l'acide phosphorique enlève deux molécules d'eau, et dans l'autre cas, il en prend quatre. L'exemple suivant mettra en évidence le résultat de cette action :



1° $\underbrace{AzH^3,HO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate d'ammoniaque.}} + PhO^5 = \underbrace{C^4H^3Az}_{\text{Acétonitrile.}} + PhO^5 + 4HO$

2° $\underbrace{C^4H^3O^2AzH^2}_{\text{Acétamide.}} + PhO^5 = C^4H^3Az + PhO^5 + 2HO$

Mais cette action n'est pas générale pour toutes les amides. Tandis que la benzamide, la cuminamide, la cinnamide se laissent enlever les éléments de deux équivalents d'eau par l'acide phosphorique anhydre, la salycilamide, la succinamide, la mucamide, la pyromucamide, etc., etc., résistent à ces agents, ou du moins se décomposent sans donner de résultats nets.

Le produit de la déshydratation des amides porte le nom générique de *nitrile* (benzonitrile, valéronitrile, etc.). MM. Dumas, Malaguti et Leblanc ont fait voir que tous les nitriles n'ont pas les mêmes caractères généraux. Ceux qui se rattachent aux acides gras, sont de véritables cyanhydrates que l'on peut préparer par des procédés autres que ceux

employés pour la déshydratation des amides, tandis que les nitriles qui se rattachent à des acides ordinaires n'ont rien de commun avec les cyanhydrates. Ce principe ressort nettement des deux exemples suivants :

1° La métacétamide $C^6H^7O^2Az$ se transforme en métacétonitrile (C^6H^5Az). Mais ce produit a tous les caractères de la substance que l'on obtient par l'action réciproque du sulfovinate de potasse et du cyanure de potassium ; cette substance n'est autre chose que l'éther cyanhydrique ordinaire. Le métacétonitrile, ainsi que tous les nitriles de son espèce, mis en contact avec le potassium, donne naissance à du cyanure de potassium, et met en liberté de l'hydrogène et des carbures d'hydrogène gazeux.

2° La benzamide $C^{14}H^7O^2Az$ se transforme en benzonitrile $C^{14}H^5Az$. Cette substance, ainsi que ses congénères, n'a aucune des propriétés des cyanhydrates. En effet, mise en contact avec le potassium, elle ne donne ni cyanure ni gaz hydro-carburé.

Il paraît donc démontré que tous les nitriles n'ont pas une constitution identique.

Cette distinction des nitriles proprement dits et des nitriles cyanhydriques suffirait déjà pour diviser les amides neutres en deux classes. En effet, les amides qui, par la déshydratation, donnent les cyanhydrates, ne doivent pas être confondues avec celles qui n'en donnent pas. Du reste, MM. Dumas, Malaguti et Leblanc ont trouvé aux amides que l'acide phosphorique déshydrate, une propriété qui justifierait cette division. Ces chimistes ont vu que toutes les amides capables de se transformer en cyanhydrates, traitées par le potassium, donnent naissance à du cyanure de potassium, et celles qui peuvent se transformer en nitriles ne se comportent pas de même sous l'influence du potassium.

On peut donc partager d'abord les amides neutres en deux grandes classes : la première renfermerait les amides qui céderaient aux corps déshydratants deux équivalents d'eau en se transformant en un produit d'une composition bien définie ; la deuxième renfermerait les amides qui, dans les mêmes circonstances, se comporteraient tout autrement et subiraient en général une décomposition complexe. La première classe pourrait, à son tour, être divisée en deux groupes, dont l'un serait formé par les amides pouvant donner les cyanures, et l'autre par les amides ne donnant que les nitriles.

Le perchlorure de phosphore, d'après les expériences de M. Cahours, se comporte avec les amides comme l'acide phosphorique anhydre. D'après les observations de MM. Laurent et Chancel, la barite caustique produit les mêmes transformations. Mais l'application de ces deux agents n'est pas aussi générale que celle de l'acide phosphorique anhydre. Ainsi, tandis que l'on obtiendrait, par l'action du perchlorure de phosphore sur la benzamide, autant de benzonitrile que la théorie en indique, et par

l'action de la barite caustique sur la butyramide, une grande quantité de butyronitrile (cyanhydrate de métacétène), on n'obtiendrait, par ces deux agents appliqués à l'acétamide, que des traces d'acétonitrile (cyanhydrate de méthylène).

M. Gerhardt a prouvé, par des expériences fort précises, que l'oxalate d'aniline, soumis à la distillation sèche, se comporte comme l'oxalate d'ammoniaque, c'est-à-dire qu'il abandonne les éléments de deux équivalents d'eau, et se transforme en *oxanilide*. Cette substance est comparable en tout point à l'oxamide : en effet, l'oxanilide n'est attaquée à froid ni par les acides, ni par les alcalis, mais la potasse concentrée et bouillante la décompose en aniline et en oxalate de potasse.

L'oxamide étant le type des amides, on peut dire que l'oxanilide est également le type des anilides : mais les amides et les anilides se confondent dans le même genre, et ne se distinguent entre elles que par la nature de l'alcali dont elles proviennent. Au reste, les réactions sont les mêmes des deux côtés.

La famille des Anilides deviendra probablement aussi nombreuse que celle des amides : il en sera de même de toute autre base. Déjà M. Laurent a obtenu de véritables amides avec la naphtalidame qui est une base organique. Le parallélisme entre ces bases et l'ammoniaque est si prononcé, que si l'ammoniaque engendre des amides acides, ou bien des corps se rattachant indirectement aux amides, on voit ces alcaloïdes se comporter de la même manière.

La découverte des anilides permet de supposer que bien des matières neutres azotées d'origine organique, dont on ignore jusqu'à présent la constitution, pourraient être envisagées comme des amides. C'est, en effet, ce qu'a déjà démontré M. Piria pour l'asparagine. Cette matière neutre azotée que l'on trouve dans les asperges, dans la racine de guimauve et dans les vesces, n'est autre chose que l'amide de l'acide malique.

Plusieurs huiles volatiles, paraissant faire partie du groupe des aldéhydes, ont la propriété de laisser dégager de l'eau dans leur contact avec l'ammoniaque, et de donner naissance à des substances que l'on doit placer à côté des amides, et que l'on a nommées *hydramides*. Leur composition représente la somme de trois molécules de l'huile volatile, et de deux molécules d'ammoniaque, moins les éléments de six molécules d'eau : en restituant à ces substances la même quantité d'eau que celle qui s'est dégagée, on reproduit les corps qui les ont formées.

Nous trouverons un exemple de cette réaction dans l'essence de reine des prés (hydrure de salycile) :

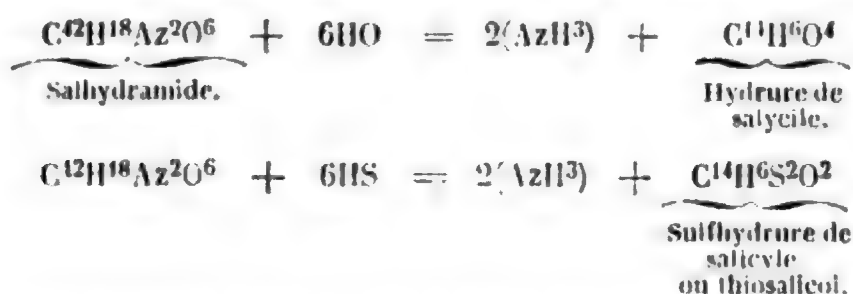
$$\underbrace{3(C^{14}H^{6}O^{4})}_{\text{Hydrure de salycile.}} + 2AzH^{3} = \underbrace{C^{42}H^{18}Az^{2}O^{6}}_{\text{Salhydramide.}} + \underbrace{6HO}_{\text{Eau.}}$$

L'eau ou les alcalis transforment la salhydramide en hydrure de salycile et en ammoniaque.

Les essences d'amande amère, de cannelle, de cumin, d'anis, etc., présentent des réactions semblables.

M. Cahours a étudié l'action de l'hydrogène sulfuré sur les hydramides : il est parvenu à prouver que le résultat de cette action est comparable à celui provoqué par l'eau. Seulement l'huile régénérée renferme du soufre à la place de l'oxigène qu'elle avait perdu en se transformant en hydramide.

Ce résultat important est représenté par les formules suivantes :



$$\underbrace{C^{42}H^{18}Az^2O^6}_{\text{Salhydramide.}} + 6HO = 2(AzH^3) + \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Hydrure de salycile.}}$$

$$C^{12}H^{18}Az^2O^6 + 6HS = 2(AzH^3) + \underbrace{C^{14}H^6S^2O^2}_{\text{Sulfhydrure de salicyle ou thiosalicol.}}$$

Si l'essence soumise à l'expérience n'avait contenu que deux molécules d'oxigène, elle serait, après la réaction, complétement désoxigénée. C'est du reste ce qui ressort du tableau suivant que nous empruntons au travail de M. Cahours :

Huile volatile d'amande amère. .	= $C^{14}H^6O^2$	$C^{14}H^6S^2$	=	thiobenzol.
id. de reine des prés. . .	= $C^{14}H^6O^4$	$C^{14}H^6S^2O^2$	=	thiosalicol.
id. de cannelle.	= $C^{18}H^8O^2$	$C^{18}H^8S^2$	=	thiocinnol.
id. d'anis.	= $C^{16}H^8O^4$	$C^{16}H^8S^2O^2$	=	thianisol.
id. de cumin	= $C^{20}H^{12}O^2$	$C^{20}H^{12}S^2$	=	thiocumol.
id. artificielle du son. .	= $C^{10}H^4O^4$	$C^{10}H^4S^2O^2$	=	thiofurfol.

M. Weidenbusch a obtenu le composé correspondant formé par l'aldéhyde :

Aldéhyde . . . . $C^4H^4O^2$
Thialdéhyde. . . . . $C^4H^4S^2$.

Nous donnons ici le tableau des principales amides, des principales hydramides et des principaux nitriles :

AMIDES.

Acétamide . . . . $C^4H^5AzO^2$
Acétamide trichlorée (chloracétamide). $C^4Cl^3H^2AzO^2$
Chlorocarbéthamide . . . . $C^{10}H^6Cl^7Az^3O^3$
Adipamide. . . . . $C^6H^6AzO^2$
Anisamide. . . . . $C^{16}H^9AzO^4$
Benzamide. . . . . $C^{14}H^7AzO^2$
Benzamide nitrée. . . . . $C^{14}H^6(AzO^4)AzO^2$
Benzilamide . . . . $C^{28}H^{13}AzO^4$

Butyramide.	$C^8H^9AzO^2$
Chlorosuccilamide	C^4Cl^2O,H^2Az
Cinnamamide.	$C^{18}H^9AzO^2$
Cuminamide.	$C^{20}H^{13}AzO^2$
Fumaramide.	$C^4H^3AzO^2$
Isamide..	$C^{32}H^{14}Az^4O^6$
Isamide chlorée	$C^{32}H^{12}Cl^2Az^4O^6$
Isamide bichlorée	$C^{32}H^{10}Cl^4Az^4O^6$
Lactamide	$C^6H^7AzO^5$
Malamide (asparagine).	$C^4H^4AzO^3$
Margaramide.	$C^{34}H^{35}AzO^2$
Métacétamide	$C^6H^7AzO^2$
Mucamide	$C^{12}H^{12}Az^2O^{12}$
Oxamide.	$C^2H^2AzO^2$
Pimélamide	$C^7H^7AzO^2$
Pyromucamide.	$C^{10}H^5AzO^4$
Pyromucamide biamidée.	$C^{10}H^6Az^2O^2$
Pyrotartramide.	$C^{10}H^{10}Az^2O^4$
Salicylamide	$C^{14}H^7AzO^4$
Salicylamide chlorée.	$C^{14}H^6ClAzO^4$
Salicylamide bromée.	$C^{14}H^6BrAzO^4$
Salicylamide nitrée (anilamide). . . .	$C^{14}H^6(AzO^4)AzO^4$
Salicylamide nitrobichlorée (chloranilamide	$C^{14}H^4Cl^2(AzO^4)AzO^4$
Sulfamide	SO^2,AzH^2
Valéramide	$C^{10}H^{11}AzO^2$
Benzamide sulfurée	$C^{14}H^7AzS^2$.

NITRILES.

Acétonitrile (éther cyanhydrique de l'esprit de bois).	C^4H^3Az
Acétonitrile trichlorée	C^4Cl^3Az
Benzonitrile	$C^{14}H^5Az$
Butyronitrile.	C^8H^7Az
Caproïnitrile (éther cyanhydrique de l'huile de pomme de terre).	$C^{12}H^{11}Az$
Cumonitrile	$C^{20}H^{11}Az$
Métacétonitrile (éther cyanhydrique).	C^6H^5Az
Valéronitrile	$C^{10}H^9Az$

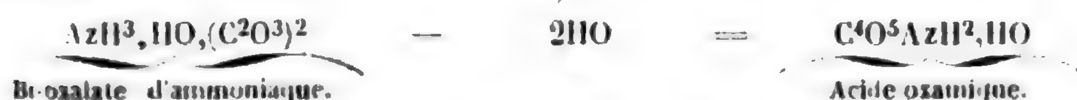
HYDRAMIDES.

Anishydramide.	$C^{48}H^{24}AzO^6$
Benzhydramide.	$C^{42}H^{18}Az^2$
Hydrobenzamide.	$C^{42}H^{18}Az^2$
Benzoïnamide	$C^{42}H^{18}Az^2$
Cinnhydramide.	$C^{54}H^{24}Az^2$

Cuminhydramide.	$C^{60}H^{36}Az^2$
Furfuramide.	$C^{30}H^{12}Az^2O^6$
Salhydramide.	$C^{42}H^{18}Az^2O^6$
Salhydramide trichlorée	$C^{42}H^{15}Cl^3Az^2O^6$
Salhydramide tribromée	$C^{42}H^{15}Br^3Az^2O^6$

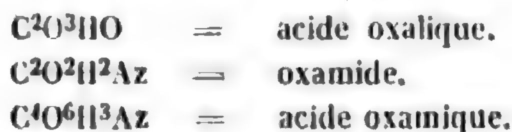
AMIDES ACIDES.

C'est à M. Balard qu'est due la découverte du type des amides acides, ou *acides amidés.* En distillant du bi-oxalate d'ammoniaque, M. Balard a obtenu une substance azotée qu'il a appelée *acide oxamique*, et qui ne diffère du bi-oxalate d'ammoniaque que par les éléments de deux équivalents d'eau :



$$\underbrace{AzH^3,HO,(C^2O^3)^2}_{\text{Bi-oxalate d'ammoniaque.}} \quad - \quad 2HO \quad = \quad \underbrace{C^4O^5AzH^2,HO}_{\text{Acide oxamique.}}$$

On voit facilement que la formule de l'acide oxamique peut être représentée comme une combinaison d'oxamide et d'acide oxalique. En effet :



C^2O^3HO	=	acide oxalique.
$C^2O^2H^2Az$	=	oxamide.
$C^4O^6H^3Az$	=	acide oxamique.

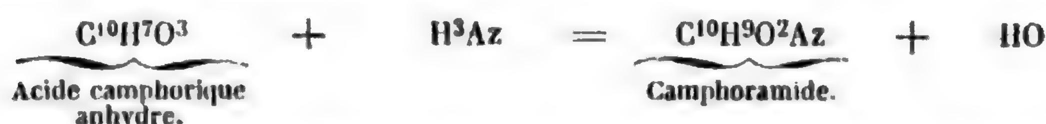
Cet acide se transforme très facilement en bi-oxalate d'ammoniaque, par l'action de l'eau, à + 100°. On doit donc le considérer comme une amide.

M. Balard avait entrevu une grande ressemblance entre l'acide oxamique et le produit de l'action du gaz ammoniac sur les acides anhydres : mais c'est M. Laurent qui a mis en évidence cette analogie, et développé la théorie des acides amidés.

On sait que l'ammoniaque ne peut produire de sels ammoniacaux qu'en se combinant à des acides hydratés : cependant on obtient souvent des combinaisons ammoniacales définies, lorsqu'on fait agir le gaz ammoniac sur les acides anhydres. M. Laurent a obtenu une combinaison de cette espèce en faisant agir du gaz ammoniac sur l'acide camphorique anhydre; il lui a trouvé la même composition qu'au camphorate d'ammoniaque ordinaire; et de plus, ce produit, traité à froid par les alcalis, laissait dégager de l'ammoniaque.

M. Laurent ayant observé que les corps obtenus en faisant agir de l'ammoniaque sur les acides anhydres, n'abandonnaient aux réactifs que la moitié de leur azote sous forme d'ammoniaque; et de plus, ayant constaté que l'on peut en retirer un acide, qui n'est plus le même que celui primitivement employé, a établi que l'ammoniaque anhydre et les acides anhydres donnaient de véritables sels ammoniacaux, dont les acides étaient des acides amidés semblables à l'acide oxamique. Prenons

comme exemple l'acide camphorique anhydre. Si l'on fait agir sur ce corps du gaz ammoniac, on peut concevoir d'abord la formation d'une amide, la camphoramide.

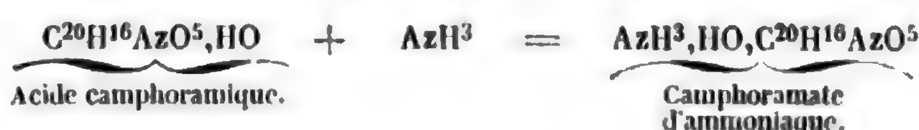


$$\underbrace{C^{10}H^{7}O^{3}}_{\text{Acide camphorique anhydre.}} + H^{3}Az = \underbrace{C^{10}H^{9}O^{2}Az}_{\text{Camphoramide.}} + HO$$

Mais l'eau qui s'est formée hydrate une seconde molécule d'acide camphorique anhydre et le transforme en acide camphorique ordinaire : cet acide naissant se combinera à la camphoramide et forme l'acide camphoramique. En effet :

$$\underbrace{C^{10}H^{9}O^{2}Az}_{\text{Camphoramide.}} + HO + \underbrace{C^{10}H^{7}O^{3}}_{\text{Acide camphorique anhydre.}} = \underbrace{C^{20}H^{16}AzO^{5} + HO}_{\text{Acide camphoramique.}}$$

Cet acide camphoramique, une fois formé, s'unit à l'ammoniaque pour produire un sel ammoniacal.



$$\underbrace{C^{20}H^{16}AzO^{5},HO}_{\text{Acide camphoramique.}} + AzH^{3} = \underbrace{AzH^{3},HO,C^{20}H^{16}AzO^{5}}_{\text{Camphoramate d'ammoniaque.}}$$

On conçoit donc maintenant que le sel ammoniacal qui résulte de l'action de l'ammoniaque sur un acide anhydre ne contienne que la moitié de son azote à l'état d'ammoniaque.

Cette théorie ingénieuse a fait disparaître une foule d'anomalies, et a assigné à plusieurs corps de nature incertaine leur véritable place. Elle a jeté un jour nouveau sur la constitution des produits dus à l'action du gaz ammoniac sur les acides anhydres; et sur la nature des *améthanes*, qui ne sont autre chose que les éthers des acides amidés.

En résumé, les amides acides peuvent provenir de sels ammoniacaux acides, aussi bien que de l'action mutuelle du gaz ammoniac et des acides anhydres. Elles peuvent être considérées comme une combinaison d'une amide avec un acide. En s'assimilant les éléments de l'eau, elles se transforment en sels ammoniacaux.

Si l'on distille les acides amidés, on obtient des amides d'une espèce particulière que l'on appelle *imides* et qui sont aux acides amidiques ce que les nitriles sont aux amides.

Le tableau suivant présente la liste des principales amides acides et des principales imides.

AMIDES ACIDES.

Acide carbomidique	$C^{2}H^{2}AzO^{3},HO$
Acide camphoramique	$C^{20}H^{16}AzO^{5},HO$
Acide chrysammamique.	$C^{28}H^{8}Az^{6}O^{22}$

Acide isamique.	$C^{32}H^{12}Az^{3}O^{7},HO$
Acide isamique chloré.	$C^{32}H^{10}Cl^{2}Az^{3}O^{7},HO$
Acide isamique bichloré	$C^{32}H^{8}Cl^{4}Az^{3}O^{7},HO$
Acide isamique bromé	$C^{32}H^{10}Br^{2}Az^{3}O^{7},HO$
Acide isamique bibromé	$C^{32}H^{8}Br^{4}Az^{3},O^{7},HO$
Acide lactamique.	$C^{12}H^{12}AzO^{9},HO$
Acide oxamique	$C^{4}O^{5}AzH^{2},HO$
Acide phtalamique.	$C^{16}H^{6}AzO^{5},HO$
Acide tartramique	$C^{8}H^{6}AzO^{9},HO$
Acide succinamique	$C^{8}H^{6}AzO^{5},HO$
Acide sulfamidique.	$S^{2}O^{5},AzH^{2},HO$

IMIDES.

Camphimide.	$C^{20}H^{15}AzO^{4}$
Mellimide (paramide).	$C^{8}HAzO^{4}$
Phtalimide.	$C^{16}H^{5}O^{4}Az$

AMIDES BASIQUES.

Tout porte à croire que la plupart des alcalis organiques seront un jour envisagés comme des amides ; mais ce point n'est pas encore suffisamment établi pour que nous l'admettions ici.

Nous devons dire cependant que l'urée et la mélamine de M. Liebig, qui fonctionnent comme de véritables bases, se comportent également comme des amides. Il en est de même de l'aniline qu'on peut considérer comme l'amide phénique. On doit donc espérer que l'étude approfondie des amides permettra un jour de connaître la véritable constitution des alcaloïdes, et même de les reproduire artificiellement.

On vient de voir que les acides organiques prennent naissance dans un grand nombre de réactions et qu'il existe peu de corps qui ne produisent un ou plusieurs acides, quand on les soumet à l'action des réactifs.

Il nous a paru impossible de réunir dans un seul groupe tous les acides organiques connus jusqu'à présent et d'en présenter les propriétés, avant d'avoir parlé des corps qui les produisent. Dans bien des cas, en effet, l'histoire d'un acide organique présente une telle relation avec la substance qui l'a formé, qu'il est impossible de parler de l'un sans exposer en même temps les propriétés de l'autre.

Nous nous contenterons donc d'examiner ici les principaux acides qui

existent dans l'organisation végétale, en laissant les autres acides à côté des corps dont ils dérivent ; nous trouverons ainsi l'avantage de développer les propriétés générales des acides organiques, sans anticiper cependant sur les propriétés des corps neutres.

ACIDE OXALIQUE. C^2O^3,HO.

L'acide oxalique, dont l'existence avait été entrevue, en 1668, par Duclos, a été découvert par Bergmann en 1776.

Schéele démontra, en 1784, que l'acide obtenu par Bergmann, en traitant le sucre par l'acide azotique, était identique avec celui que contient l'oseille : il donna à cet acide le nom sous lequel il est connu aujourd'hui.

L'acide oxalique cristallisé a pour formule : $C^2O^3,3HO$. Desséché dans le vide, il perd deux de ces équivalents d'eau et devient C^2O^3,HO. Ce dernier équivalent d'eau peut aussi être éliminé par certaines bases, comme les oxides d'argent et de plomb. La formule des oxalates anhydres est donc MO,C^2O^3.

Parmi les acides organiques, les acides oxalique, mellitique et croconique sont les seuls qui, dans leurs combinaisons salines, ne contiennent pas d'hydrogène. L'acide oxalique se place donc, sous le rapport de sa composition, entre l'oxide de carbone et l'acide carbonique.

En effet,

2 éq. d'oxide de carbone.	$= C^2O^2$
1 éq. d'acide oxalique dans les oxalates. . .	$= C^2O^3$
2 éq. d'acide carbonique	$= C^2O^4$

Nous adopterons l'hypothèse qui consiste à considérer l'acide oxalique comme un hydrate ayant pour formule C^2O^3,HO. Cette hypothèse est, en effet, la plus simple de toutes celles qui ont été proposées pour représenter la constitution de l'acide oxalique, et se trouve d'ailleurs en harmonie avec la nomenclature généralement admise ; elle présente, en outre, l'avantage de pouvoir être appliquée à tous les autres acides.

M. Dulong avait proposé de considérer l'acide oxalique comme un hydracide ayant pour formule C^2O^4,H.

En réagissant sur un oxide métallique MO, cet hydracide produirait, comme les autres hydracides de l'eau et un composé C^2O^4,M. Dans cette manière de voir, les oxalates seraient des combinaisons de métaux avec un radical C^2O^4, c'est-à-dire avec un corps présentant la composition même de l'acide carbonique.

Cette hypothèse ne paraît pas s'accorder avec les propriétés de l'acide oxalique. Si l'acide oxalique était, en effet, un hydracide, il est probable que le chlore devrait le décomposer et isoler son radical ; tandis que le chlore est sans action sur l'acide oxalique.

Une troisième hypothèse a fait considérer l'acide oxalique comme une combinaison d'un équivalent d'oxigène avec un radical C^2O^2, l'*oxalyle*. Ce radical représente deux équivalents d'oxide de carbone.

Enfin en voyant que l'acide oxalique anhydre se place par sa composition entre l'oxide de carbone et l'acide carbonique, quelques chimistes ont proposé de le nommer *acide carboneux* ou *acide hypo-carbonique*, et de le considérer comme un oxide du carbone en lui donnant pour formule $CO^{1\frac{1}{2}}$. Mais dans cette hypothèse, on comprend difficilement que l'acide oxalique, qui est moins oxigéné que l'acide carbonique, puisse présenter cependant une énergie plus grande. L'acide oxalique viendrait au moins faire une exception aux observations générales que l'on a faites sur l'énergie des acides. On admet généralement que si l'oxigène forme plusieurs acides avec le même radical, celui qui contient la plus grande quantité d'oxigène est le plus énergique. C'est ainsi que les acides sulfurique et phosphorique déplacent de leurs combinaisons les acides phosphoreux, sulfureux et hyposulfurique.

Propriétés. L'acide oxalique cristallise en prismes quadrilatères obliques terminés par des surfaces unies ou par des sommets dièdres. Ces cristaux sont incolores et d'une transparence parfaite. Mis en contact avec l'eau, ils s'y dissolvent en faisant entendre une sorte de décrépitation qui paraît être produite par le dégagement d'une petite quantité de gaz emprisonnée dans ces cristaux au moment de leur formation.

Huit parties d'eau froide dissolvent une partie d'acide oxalique : l'eau bouillante en dissout son propre poids. Cet acide est également soluble dans l'alcool.

La saveur de l'acide oxalique est aigre et piquante. Il est vénéneux à la dose de 15 à 20 grammes.

L'acide oxalique entre en fusion vers 100°, et perd les deux tiers de son eau de cristallisation ou 28 pour 0/0. A une température plus élevée, vers 180°, l'acide monohydraté C^2O^3,HO se divise en deux parties : l'une se sublime sans altération, et l'autre se décompose.

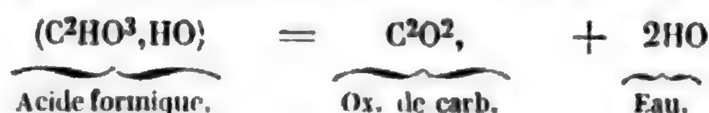
Si l'acide oxalique anhydre C^2O^3, que nous supposons combiné avec de l'eau dans l'acide ordinaire, se dédoublait, sous l'influence de la chaleur, en oxide de carbone et en acide carbonique sans produire aucun autre corps, il se formerait nécessairement des volumes égaux de ces deux gaz ; car l'acide oxalique peut être représenté dans sa composition par des équivalents égaux d'acide carbonique et d'oxide de carbone qui correspondent chacun à deux volumes de gaz. En effet,

$$C^2O^3,HO = HO + \underbrace{CO^2}_{2\text{ vol.}} + \underbrace{CO}_{2\text{ vol.}}$$

Mais M. Gay-Lussac a constaté une diminution dans la proportion de l'oxide de carbone. En faisant l'analyse du mélange gazeux, on ne

trouve que 5 volumes d'oxide de carbone contre 6 d'acide carbonique ; cela tient à ce qu'il se forme en même temps de l'acide formique.

Or, cet acide peut être représenté par de l'eau et de l'oxide de carbone.



$$\underbrace{(C^2HO^3,HO)}_{\text{Acide formique.}} = \underbrace{C^2O^2,}_{\text{Ox. de carb.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}}$$

L'action de la chaleur sur l'acide oxalique peut donc être exprimée par la formule suivante :

$$12(C^2O^3,HO) = 10CO + 12CO^2 + \underbrace{C^2HO^3,HO}_{\text{Acide formique.}} + 10HO$$

L'acide sulfurique concentré exerce sur l'acide oxalique une action caractéristique.

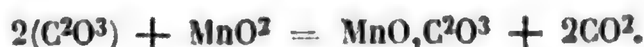
On sait que l'acide sulfurique a pour l'eau une grande affinité ; en réagissant à chaud sur l'acide oxalique hydraté, il le décompose en volumes égaux d'oxide de carbone et d'acide carbonique. Cette décomposition permet de préparer facilement l'oxide de carbone et confirme la composition de l'acide oxalique que nous avons donnée précédemment. En recueillant le mélange gazeux qui résulte de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique, et le traitant par une dissolution concentrée de potasse, on dissout un volume d'acide carbonique et il reste un égal volume d'oxide de carbone pur.

L'action des corps oxidants sur l'acide oxalique est facile à prévoir. En rapprochant, en effet, la composition de l'acide oxalique anhydre C^2O^3 de celle de l'acide carbonique C^2O^4, on voit que ces deux corps ne diffèrent entre eux que par un équivalent d'oxigène.

Les corps oxigénants pourront donc transformer l'acide oxalique en acide carbonique. C'est ainsi que l'acide azotique, qui, dans son action sur les corps neutres, forme d'abord de l'acide oxalique, transforme ensuite l'acide oxalique en acide carbonique. Toutefois cette décomposition ne se fait qu'avec lenteur.

Le peroxide de manganèse, les sesqui-oxides de cobalt et de nickel, l'acide plombique, l'acide chromique, le brôme, etc., décomposent aussi l'acide oxalique et le transforment en acide carbonique aux dépens d'une partie de leur oxigène.

Ces oxides, une fois ramenés à un degré inférieur d'oxidation, s'unissent à une certaine quantité d'acide oxalique pour former des oxalates : c'est ainsi qu'en réagissant sur un équivalent de bi-oxide de manganèse, deux équivalents d'acide oxalique donnent un équivalent d'oxalate de manganèse et deux équivalents d'acide carbonique :



$$2(C^2O^3) + MnO^2 = MnO,C^2O^3 + 2CO^2.$$

Nous avons vu que cette réaction peut être mise à profit pour le dosage du manganèse.

L'acide oxalique réduit les sels d'or et particulièrement le chlorure. Il en sépare le métal à l'état de pureté. L'eau intervient dans cette décomposition : son hydrogène s'unit au chlore et son oxigène transforme l'acide oxalique en acide carbonique :

$$Au^2Cl^3 + 3C^2O^3 + 3HO = 3ClH + 6CO^2 + Au.$$

État naturel. L'acide oxalique est très répandu dans la nature organique. On le rencontre à l'état de liberté dans les poils du pois-chiche (*cicer arietinum*); il est ordinairement combiné avec des bases, le plus souvent avec la potasse, la soude ou la chaux. C'est ainsi qu'on le trouve dans l'oseille et dans les autres espèces d'oxalis à l'état de bi-oxalate de potasse; dans la barille et dans les plantes marines à l'état d'oxalate neutre de soude. Les lichens qui croissent sur des pierres calcaires, contiennent tous de l'oxalate de chaux, et la proportion de ce sel atteint souvent les trois quarts du poids même de certaines espèces de lichens.

L'oxalate de chaux constitue presque entièrement les calculs urinaires désignés, à cause de leur forme et de leur couleur, sous le nom de *calculs muraux*.

On trouve quelquefois dans des lignites un oxalate basique de sesqui-oxide de fer, que les minéralogistes désignent sous le nom de *humboldtite*.

Préparation. L'acide oxalique prend naissance dans un très grand nombre de réactions. Tous les corps qui retiennent faiblement leur oxigène, tels que l'acide azotique, l'acide plombique, le permanganate de potasse, etc., transforment les matières organiques en acide oxalique. Celles qui paraissent le mieux se prêter à cette transformation sont en général les matières qui contiennent l'oxigène et l'hydrogène dans les proportions de l'eau.

M. Gay-Lussac a reconnu que l'hydrate de potasse chauffé avec les acides tartrique, citrique, malique, avec l'amidon, le ligneux, le sucre, etc., produit l'acide oxalique. Dans ce cas, la potasse agit ordinairement comme oxidant en déterminant la décomposition de l'eau dont l'oxigène se porte sur la matière organique. Quelquefois cependant elle détermine simplement le dédoublement de la molécule organique, et sature les acides acétique et oxalique qui se produisent.

C'est ce qui a lieu avec l'acide tartrique :

$$\underbrace{(C^8H^4O^{10}}_{\text{Acide tartrique anhydre.}} = \underbrace{2C^2O^3}_{\text{Ac. oxalique.}} + \underbrace{C^4H^3O^3,HO)}_{\text{Acide acétique.}}$$

On prépare ordinairement l'acide oxalique, en faisant réagir l'acide azotique sur l'amidon ou sur des sucres de qualités inférieures.

Une partie d'amidon traitée par 8 parties d'acide azotique d'une densité de 1,42, étendues de 10 parties d'eau, donne, après une ébullition pro-

longée, une liqueur dont on sépare par l'évaporation de beaux cristaux d'acide oxalique. L'amidon, soumis à l'action de l'acide azotique, donne environ la huitième partie de son poids d'acide oxalique. Le sucre en produit plus de la moitié de son propre poids.

L'acide oxalique du commerce est quelquefois altéré par des traces d'acide azotique dont on le débarrasse facilement en le faisant cristalliser. Il ne doit pas laisser de résidu par la calcination.

On extrait en Suisse l'acide oxalique du sel d'oseille que contient le *rumex acetosa*, ou grande oseille. On pile cette plante, on en exprime le suc, qu'on chauffe légèrement pour le clarifier et qu'on concentre après l'avoir filtré. On clarifie aussi quelquefois le suc en le faisant bouillir avec un peu d'argile blanche qui s'empare des matières colorantes. Au bout de six semaines, il se dépose des liqueurs une quantité considérable de petits cristaux verdâtres qu'on purifie par des cristallisations répétées.

100 kilog. de feuilles fraîches produisent environ 320 grammes de bi-oxalate de potasse.

On sature l'excès d'acide contenu dans ce sel par du carbonate de potasse ou de soude, et on précipite, par l'acétate de plomb, l'oxalate neutre qui en résulte.

L'oxalate de plomb bien lavé est ensuite décomposé par l'acide sulfurique étendu : la liqueur filtrée et concentrée laisse déposer par le refroidissement de l'acide oxalique.

M. Gay-Lussac a conseillé de retirer l'acide oxalique de la barille qui croît en abondance sur les côtes d'Espagne. Le suc de cette plante contient de l'oxalate de soude qu'on pourrait précipiter par du chlorure de barium. Il ne resterait plus qu'à laver l'oxalate de barite et à en retirer l'acide oxalique au moyen de l'acide sulfurique étendu d'eau.

Usages. L'acide oxalique est employé en grande quantité dans les fabriques de toiles peintes. On s'en sert comme *rongeur* pour détruire le mordant sur les parties de l'étoffe qui doivent conserver leur blancheur.

On l'emploie aussi pour écurer les ustensiles en cuivre et pour faire disparaître sur le linge les taches de rouille. Ces applications de l'acide oxalique libre et des oxalates acides reposent sur la propriété que possède cet acide de former des sels solubles avec les oxides de cuivre et de fer.

L'acide oxalique est employé à l'état d'oxalate d'ammoniaque pour reconnaître et doser la chaux. La propriété qu'il possède de former un sel insoluble avec la chaux avait été reconnue par Bergmann, et appliquée par ce chimiste à l'analyse des composés calcaires.

OXALATES.

L'acide oxalique forme avec les bases des oxalates neutres (MO,C^2O^3), des bi-oxalates $MO,2C^2O^3$, et des quadroxalates $MO,4C^2O^3$. Il existe aussi

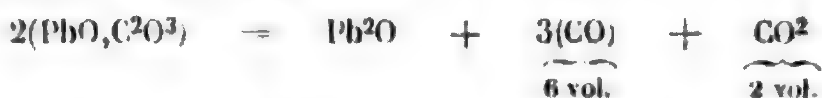
plusieurs oxalates basiques, particulièrement des sels tri-basiques $(MO)^3, C^2O^3$. On connaît un assez grand nombre d'oxalates doubles : le plus remarquable est l'oxalate double de chrome et de potasse.

L'eau dissout les oxalates alcalins et ceux de glucine, de chrome, de manganèse et de fer. Les autres oxalates sont insolubles ou très peu solubles dans l'eau.

En général, les oxalates solubles perdent une partie de leur solubilité lorsqu'on les mêle à de l'acide oxalique ; tandis qu'au contraire cet acide tend à accroître la solubilité des oxalates peu solubles ou insolubles.

Action de la chaleur sur les oxalates.

Les oxalates anhydres, tels que ceux de plomb, d'argent, de zinc et de cuivre, ne contenant pas d'hydrogène, donnent, en se décomposant par la chaleur, des mélanges d'acide carbonique et d'oxide de carbone, et laissent pour résidu des oxides ou des métaux. Ainsi l'oxalate de plomb produit du sous-oxide de plomb, de l'acide carbonique et de l'oxide de carbone ; comme l'indique l'équation :



$$2(PbO,C^2O^3) = Pb^2O + \underbrace{3(CO)}_{6\text{ vol.}} + \underbrace{CO^2}_{2\text{ vol.}}$$

A une température plus élevée, le sous-oxide se change en un mélange d'équivalents égaux de plomb et de litharge.

L'oxalate de zinc donne de l'oxide de zinc et des volumes égaux d'acide carbonique et d'oxide de carbone : $ZnO,C^2O^3 = CO + CO^2 + ZnO$.

L'oxalate d'argent se décompose avec explosion en donnant de l'argent métallique et de l'acide carbonique $(AgO,C^2O^4 = 2CO^2 + Ag)$.

Les oxalates alcalins et terreux qui sont hydratés et qui retiennent l'eau jusqu'au moment même où ils se détruisent, donnent par la calcination un résidu de carbonate et dégagent du gaz carbonique, de l'oxide de carbone, des corps pyrogénés, de l'eau, de l'acide acétique et de l'acétone. La distillation de ces derniers sels peut être comparée à celle des autres sels organiques ; seulement l'acide oxalique, étant très oxigéné, ne fournit qu'une petite quantité d'acide acétique et de goudron.

Les oxalates sont décomposés à chaud par l'acide sulfurique concentré et donnent, comme l'acide oxalique, des volumes égaux d'oxide de carbone et d'acide carbonique.

Cette propriété remarquable permet de les distinguer des autres sels.

Les oxalates solubles forment dans les sels de chaux un précipité blanc insoluble dans l'acide acétique, et soluble dans les acides chlorhydrique et azotique.

Oxalates de potasse. Les quantités d'acide oxalique qui s'unissent à un équivalent de potasse sont représentées par les nombres 1, 2 et 4. On se rap-

pelle que c'est en s'appuyant sur l'analyse des oxalates que Wollaston a trouvé la première démonstration expérimentale de la loi de Dalton sur les proportions multiples.

Oxalate neutre de potasse. KO,C^2O^3. Ce sel résulte de la combinaison d'un équivalent d'acide oxalique avec un équivalent de potasse ; on le prépare en neutralisant le bi-oxalate de potasse par du carbonate de potasse. Il est d'ailleurs sans intérêt.

Bi-oxalate de potasse. $KO,(C^2O^3)^2,3HO$. Ce sel existe en grande quantité dans le sel d'oseille. On peut aussi l'obtenir directement en traitant un équivalent de potasse par deux équivalents d'acide oxalique.

On démontre facilement qu'il contient moitié moins de potasse que l'oxalate neutre, en pesant deux quantités égales de bi-oxalate de potasse et en calcinant une de ces parties qui laisse comme résidu du carbonate de potasse ; en mêlant cette potasse avec la partie de bi-oxalate qui n'a pas été calcinée, on obtient deux équivalents d'oxalate neutre.

Le bi-oxalate de potasse est moins soluble dans l'eau que l'oxalate neutre ; une partie de ce sel se dissout dans 40 parties d'eau froide et dans 6 d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool.

Ce sel peut dissoudre avec facilité le peroxide de fer ; aussi l'emploie-t-on pour enlever les taches de rouille, ou, dans le décapage, pour dissoudre le peroxide de fer qui est à la surface des métaux.

Quadroxalate de potasse. $KO,(C^2O^3)^4,7HO$. Ce sel se trouve mélangé au bi-oxalate de potasse dans le sel d'oseille ; il est moins soluble dans l'eau que le bi-oxalate. Wollaston en a fait l'analyse par le moyen qui vient d'être indiqué pour le bi-oxalate.

Oxalates de soude. On connaît un oxalate neutre et un bi-oxalate de soude ; le quadroxalate ne paraît pas exister : l'oxalate neutre a été trouvé par M. Gay-Lussac dans la barille.

Oxalate neutre d'ammoniaque. AzH^3,HO,C^2O^3,HO. On obtient ce sel en saturant l'acide oxalique par un léger excès d'ammoniaque, et en faisant évaporer convenablement la dissolution. Il cristallise en longs prismes à sommets dièdres, incolores, sans odeur, d'une saveur très piquante. Il sert à reconnaître et à doser la chaux.

Chauffé avec l'acide sulfurique de Nordhausen, l'oxalate d'ammoniaque se change en eau et en cyanogène :

$$AzH^3,HO,C^2O^3 = 4HO + \underbrace{C^2Az}_{\text{Cyanogène.}}$$

Bi-oxalate d'ammoniaque. $AzH^3,HO,(C^2O^3)^2,HO$. Ce sel est moins soluble dans l'eau que l'oxalate d'ammoniaque neutre ; il cristallise en prismes incolores : on l'obtient en ajoutant un excès d'acide oxalique au sel neutre. Il se décompose lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur.

Oxalate de chaux. $CaO,C^2O^3,2HO$. Ce sel existe dans plusieurs lichens :

on peut même en retirer avec avantage l'acide oxalique en le décomposant par l'acide sulfurique étendu d'eau ; il constitue certaines concrétions urinaires des animaux (calculs muraux). L'oxalate de chaux est entièrement insoluble dans l'eau et devient, sous ce rapport, un réactif précieux pour caractériser l'acide oxalique ou la chaux. Il est presque insoluble dans l'acide acétique, et soluble, au contraire, dans les acides azotique et chlorhydrique.

L'oxalate de chaux sert surtout, en analyse, à distinguer la chaux de la magnésie ; les sels de magnésie ne sont jamais précipités en présence d'un sel ammoniacal, tandis que la chaux est séparée complétement à l'état d'oxalate calcaire.

Oxalates de fer. Ces sels sont remarquables par leur solubilité. L'oxalate de protoxide de fer paraît être plus soluble que le sel au maximum. Aussi, pour enlever une tache de rouille, on commence souvent par faire bouillir le sel d'oseille avec de l'étain métallique. L'oxalate d'étain qui s'est formé ainsi, réduit le peroxide de fer et facilite sa dissolution.

Oxalate de plomb. Ce sel, qui est insoluble dans l'eau, éprouve une décomposition curieuse lorsqu'on l'expose à l'influence d'une température de 300° : il dégage de l'acide carbonique et forme du sous-oxide de plomb (Pb^2O), (Dulong, Pelouze).

Il existe un oxalate de plomb tri-basique $(PbO)^3,C^2O^3$.

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'OXALATE NEUTRE D'AMMONIAQUE.

OXAMIDE. $C^2O^2AzH^2$.

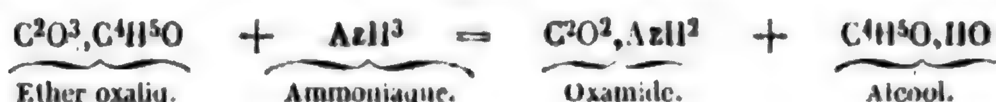
La distillation de l'oxalate neutre d'ammoniaque fut étudiée en 1830 par M. Dumas, qui fit alors la découverte importante de l'oxamide. Cette substance devint le *type* d'une classe de corps auxquels on applique la dénomination générale d'*amides*.

M. Dumas a reconnu qu'en soumettant à la distillation, dans une petite cornue de verre, l'oxalate neutre d'ammoniaque, ce sel devient opaque et laisse d'abord dégager de l'eau et de l'ammoniaque ; les parties qui avoisinent les parois de la cornue fondent, se tuméfient et finissent par disparaître en laissant un résidu charbonneux : il se dégage pendant cette distillation de l'oxide de carbone, de l'acide carbonique et du cyanogène : on trouve dans le récipient de l'eau fortement chargée de carbonate d'ammoniaque qui tient en suspension une substance blanche et insoluble, qui est de l'oxamide.

En rapprochant la composition de l'oxamide $C^2O^2AzH^2$ de celle de l'oxalate d'ammoniaque anhydre AzH^3,HO,C^2O^3, on reconnaît que l'oxamide ne diffère du sel qui lui a donné naissance que par deux équivalents d'eau : on peut donc dire que pour transformer l'oxalate d'ammoniaque en oxamide, il suffit de lui enlever deux équivalents d'eau.

La distillation de l'oxalate d'ammoniaque ne donne que de très petites quantités d'oxamide. On l'obtient plus pure et avec beaucoup plus de facilité par un procédé que l'on doit à M. Liebig. Ce procédé consiste à mêler l'éther oxalique avec un excès d'ammoniaque liquide. Au bout de quelques instants, on voit se déposer dans le mélange une quantité considérable d'une poudre blanche d'un aspect cristallin, qui est de l'oxamide. On la recueille sur un filtre où on la lave avec de l'eau distillée ; puis on la dessèche à une douce température.

L'équation suivante rend compte de la formation de l'oxamide :



$$\underbrace{C^2O^3,C^4H^5O}_{\text{Ether oxaliq.}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{C^2O^2,AzH^2}_{\text{Oxamide.}} + \underbrace{C^4H^5O,HO}_{\text{Alcool.}}$$

L'oxamide est blanche, sans saveur, inodore, sans action sur les papiers réactifs; elle est volatile; mais lorsqu'on la chauffe, elle éprouve cependant une décomposition partielle. L'eau bouillante la dissout en petite quantité et abandonne en se refroidissant des flocons blancs. L'alcool ne la dissout pas sensiblement.

L'oxamide est surtout caractérisée par la propriété de s'unir aux éléments de l'eau et de se transformer alors en oxalate d'ammoniaque.

Cette transformation se fait directement avec l'eau seule, dans la marmite de Papin, à la température de 124° (Henry et Plisson), ou indirectement sous l'influence des bases et des acides : dans ce dernier cas l'oxalate d'ammoniaque, qui résulte de la transformation de l'oxamide, se trouve décomposé.

Lorsqu'on met l'oxamide en contact, à froid, avec une dissolution de potasse, elle ne paraît pas s'altérer, mais dès qu'on porte le mélange à l'ébullition, il se dégage de l'ammoniaque et l'acide oxalique reste en combinaison avec l'alcali.

Les acides et l'acide oxalique lui-même déterminent également la transformation de l'oxamide en oxalate d'ammoniaque en fixant deux équivalents d'eau ; cependant l'acide azotique monohydraté n'attaque l'oxamide qu'avec difficulté : l'acide sulfurique concentré que l'on fait chauffer avec de l'oxamide produit du sulfate d'ammoniaque et des volumes égaux d'acide carbonique et d'oxide de carbone : ces deux corps proviennent évidemment de la décomposition de l'acide oxalique qui avait été régénéré.

Si l'on fait passer des vapeurs d'oxamide à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, l'oxamide se décompose complétement en donnant naissance à du carbonate d'ammoniaque, de l'acide cyanhydrique, de l'oxide de carbone et de l'urée. (M. Liebig.)

Le potassium chauffé avec l'oxamide la décompose avec une vive ignition en produisant du carbonate d'ammoniaque, de l'oxide de carbone et du cyanure de potassium. (Lœwig.)

M. Dumas a proposé de considérer l'oxamide comme une combinaison de deux équivalents d'oxide de carbone C^2O^2 avec un équivalent du radical hypothétique AzH^2 qui, d'après MM. Gay-Lussac et Thénard, s'unit au potassium et au sodium pour former des *amidures*. Ce radical AzH^2, qui a reçu le nom d'*amide* ou d'*amidogène*, s'unirait aux métaux à la manière du chlore, du brome, de l'iode, etc., pour former les amides $KAzH^2$ — $NaAzH^2$; il se combinerait avec l'oxide de carbone pour constituer l'oxamide : $C^2O^2AzH^2$.

L'ammoniaque AzH^3 deviendrait, dans cette hypothèse, un hydrure d'amide H,AzH^2, ou une *hydrobase* qui, en présence des oxides métalliques, formerait, à la manière des hydracides, de l'eau et des amidures métalliques.

Cette théorie est ingénieuse sans doute, mais elle présente l'inconvénient grave de faire admettre l'existence d'un radical AzH^2 qui n'a pas éé isolé.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE BI-OXALATE D'AMMONIAQUE.

ACIDE OXAMIQUE. $C^4O^5AzH^2,HO$.

La découverte de l'acide oxamique est due à M. Balard.

Lorsqu'on distille dans un bain d'huile à une température de 230° environ, du bi-oxalate d'ammoniaque, ce sel perd d'abord son eau de cristallisation, dégage ensuite de l'oxide de carbone et de l'acide carbonique, puis du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque : si la distillation n'a pas été poussée trop loin, on obtient un résidu presque uniquement composé d'oxamide et d'un acide soluble dans l'eau, qui est précisément l'acide oxamique : en traitant cette liqueur acide par des dissolutions concentrées de sels de barite ou de sels de chaux, il se fait des précipités cristallins d'oxamates de barite ou de chaux dont on retire ensuite facilement l'acide oxamique au moyen de l'acide sulfurique.

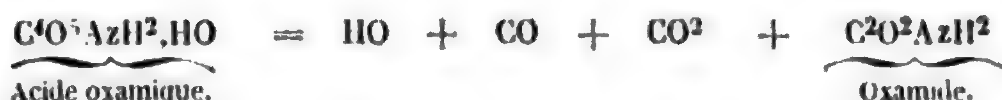
En évaporant avec précaution la dissolution d'acide oxamique, on obtient cet acide sous la forme d'une poudre légèrement jaunâtre.

L'acide oxamique hydraté a pour formule $C^4O^5AzH^2,HO$: en rapprochant cette formule de celle qui représente le bi-oxalate d'ammoniaque $AzH^3,HO.(C^2O^3)^2$ et en négligeant les produits secondaires, on voit que, sous l'influence de la chaleur, le bi-oxalate d'ammoniaque a perdu simplement deux équivalents d'eau en se changeant en acide oxamique.

L'acide oxamique doit être considéré comme une amide acide, car il se transforme facilement par l'action de l'eau bouillante en bi-oxalate d'ammoniaque : il reprend ainsi les deux équivalents d'eau que la chaleur lui avait fait perdre.

Lorsqu'on soumet l'acide oxamique à l'action de la chaleur, cet acide se décompose en dégageant de l'eau, de l'acide carbonique et de l'oxide

de carbone, et se transforme en oxamide, comme l'exprime l'équation suivante :



$$\underbrace{C^4O^5AzH^2,HO}_{\text{Acide oxamique.}} = HO + CO + CO^2 + \underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}}$$

Cette réaction permet de supposer que dans la distillation de l'oxalate d'ammoniaque neutre, il se produit d'abord du bi-oxalate qui se change en acide oxamique, et que l'oxamide qui se forme ensuite provient de la décomposition de l'acide oxamique qui avait pris naissance en premier lieu.

M. Balard a obtenu un certain nombre d'oxamates cristallisés qui sont représentés par la formule générale $MO,C^4O^5AzH^2$.

ACIDE ACÉTIQUE. $C^4H^3O^3,HO$.

Cet acide est un des plus importants de la chimie organique : il existe en abondance dans l'organisation végétale ; on peut le produire artificiellement par un grand nombre de procédés différents. L'acide acétique libre, ou les acétates, sont employés dans plusieurs industries, et l'acide acétique présente dans ses réactions la netteté des acides minéraux.

L'acide acétique doit être considéré comme un acide monobasique. On connaît un grand nombre d'acétates basiques, mais les équivalents des différentes bases, en réagissant sur l'acide acétique hydraté, ne déplacent qu'un équivalent d'eau.

La formule de l'acide acétique démontre que dans cet acide les proportions de l'oxigène et de l'hydrogène sont précisément celles qui constituent l'eau. On avait pensé pendant longtemps que les corps neutres pouvaient seuls présenter cette constitution ; mais l'analyse de l'acide acétique, faite d'une manière très précise par MM. Gay-Lussac et Thenard, est venue démontrer que cette observation n'était pas exacte. On verra, du reste, que l'acide acétique n'est pas le seul acide qui contienne l'hydrogène et l'oxigène dans les mêmes proportions que l'eau.

État naturel. L'acide acétique se rencontre dans la sève de toutes les plantes ; il est combiné en général avec la potasse, la soude ou la chaux. Les acétates produisent par la calcination les carbonates que l'on trouve dans les cendres. On rencontre aussi l'acide acétique dans plusieurs sécrétions animales. La plupart des liquides qui ont éprouvé la putréfaction ou la fermentation contiennent de l'acide acétique.

Les matières organiques traitées par la potasse, l'acide sulfurique, l'acide azotique, etc., donnent naissance à de l'acide acétique. On peut considérer, en outre, l'acide acétique comme un des produits constants de la distillation des matières organiques. On a reconnu, enfin, que

l'acide acétique se forme presque constamment lorsqu'on apporte quelque trouble dans l'équilibre des éléments d'une matière organique.

Nous examinerons les principaux cas de production de l'acide acétique.

Acétification. On sait que le vin peut, dans certains cas, devenir acide et se transformer en vinaigre, et que cette tendance à l'acétification est d'autant plus prononcée que le vin est plus jeune et contient plus de matières organiques en dissolution. La théorie de l'acétification repose sur quelques faits qu'il est utile de rappeler ici.

Davy reconnut le premier que le noir de platine devient incandescent quand on le met en contact avec l'alcool, et que ce liquide est transformé rapidement en acide acétique. M. Doebereiner examina ces phénomènes et reconnut que dans ce cas l'oxigène de l'air est absorbé, et que l'alcool, en se transformant en acide acétique, ne laisse pas dégager d'acide carbonique.

En rapprochant la composition de l'alcool de celle de l'acide acétique, on voit qu'un équivalent d'alcool $C^4H^6O^2$ peut, en absorbant quatre équivalents d'oxigène, se transformer en acide acétique et en eau : $C^4H^6O^2 + O^4 = C^4H^4O^4 + H^2O^2$.

Il résulte d'anciennes observations faites par Théodore de Saussure que certaines matières azotées agissent, dans les réactions chimiques, comme le noir de platine. Or, le vin tient précisément en dissolution une matière azotée qui détermine l'absorption de quatre équivalents d'oxigène par l'alcool et sa transformation en acide acétique.

Telle est la théorie si simple de l'acétification. Pour faire de l'acide acétique avec du vin, on voit donc qu'il faut mettre en contact l'alcool et l'oxigène de l'air, et faire intervenir en outre un troisième corps, qui agit par sa présence et détermine l'action de l'oxigène sur l'alcool. Le nombre des matières organiques propres à transformer les liquides spiritueux en vinaigre est considérable, mais celle qui présente au plus haut degré cette propriété est la *mère de vinaigre*, matière gélatineuse qui se dépose dans les tonneaux où l'on fait fermenter le vin.

On peut empêcher le vin de s'aigrir, soit en précipitant la matière azotée par l'ébullition, comme dans la fabication des vins cuits, soit en mettant le vin à l'abri de l'air.

Toutes les circonstances favorables à la transformation de l'alcool en acide acétique ont été réalisées dans un mode d'acétification qui est dû à Schuzenbach. On fait circuler à plusieurs reprises de l'alcool étendu, sur des copeaux de bois de hêtre mélangés avec du moût de bière et placés dans un tonneau percé latéralement de plusieurs trous. On prend ordinairement de l'alcool à 80/100es; on le mélange avec six parties d'eau, et l'on fait passer cette liqueur à trois ou quatre reprises dans le tonneau. L'opération est ordinairement terminée après 36 heures.

M. Schuzenbach a remarqué que l'acétification était plus rapide lorsque les copeaux de hêtre avaient été préalablement arrosés avec du vinaigre fort.

Il est facile de se rendre compte de la théorie de cette opération.

Les copeaux de hêtre sont destinés à diviser le liquide et à multiplier le contact de l'alcool avec l'air; le bois contient en outre une matière azotée qui détermine l'oxidation de l'alcool. Le moût de bière que l'on ajoute, agit aussi comme ferment et active l'acétification. On a reconnu que, pendant cette opération, la réaction chimique produit assez de chaleur pour élever la température de la masse à 40°.

Les vinaigres de table sont ordinairement faits avec du vin. On donne en général la préférence aux vinaigres blancs. Voici le procédé qu'on suit à Orléans et dans la plupart des pays vignobles, pour préparer le vinaigre :

Dans un atelier où l'on maintient la température entre 25 et 30°, on dispose plusieurs rangées de tonneaux, en les plaçant sur leur fond. On choisit de préférence ceux qui ayant déjà servi à cette fabrication, ont leurs parois recouvertes de ferment, et on les désigne communément sous le nom de *mères de vinaigre*. Ces tonneaux sont percés de deux trous à leur fond supérieur, l'un qui sert à l'introduction du vin, l'autre au dégagement de l'air. On verse d'abord dans chaque tonneau une certaine quantité de vinaigre bouillant, puis, tous les huit jours, on y introduit 10 à 12 litres de vin qui a filtré sur des copeaux de hêtre. En quinze jours, l'acétification est terminée. On soutire alors la moitié du vinaigre contenu dans chaque tonneau et l'on recommence l'opération avec de nouveau vin. La bière non houblonnée, le cidre, le poiré, un grand nombre de liqueurs sucrées ou alcooliques peuvent être acidifiées par des moyens analogues.

L'amidon, se transformant, sous l'influence des corps azotés ou des acides, en sucre qui lui-même se change en alcool, est employé dans la préparation des vinaigres de qualités inférieures. Selon Chaptal, 1 litre d'eau, 25 grammes de levure et 25 grammes d'amidon à l'état d'empois produisent du vinaigre en moins de huit jours.

124 parties de sucre, 80 parties de levûre de bière et 868 parties d'eau, abandonnées à l'air pendant environ un mois dans un lieu chaud, fournissent un vinaigre de bonne qualité.

On peut faire l'acide acétique par un autre procédé qui consiste à soumettre le bois à la distillation. C'est à Lebon, ingénieur français, qu'est due l'idée d'extraire industriellement l'acide acétique des produits de la calcination des matières organiques et particulièrement du bois. La fabrication de l'acide pyroligneux a été exécutée pour la première fois par les frères Mollerat.

On introduit environ cinq stères de bois dans de grands cylindres en

tôle rivée ; on fait communiquer les cylindres avec une série d'appareils condensateurs; les gaz qui se produisent dans cette distillation, sont ramenés par des tuyaux dans le foyer et entretiennent la distillation.

Le liquide qui se condense est composé en partie d'eau, de goudron, d'esprit de bois, d'acétate de méthylène et d'acide acétique. On le débarrasse du goudron qui le surnage et on l'introduit dans un alambic en cuivre. C'est dans les premiers produits de la distillation que l'on trouve l'esprit de bois ; l'acide acétique, qui porte le nom d'acide pyroligneux, passe en second lieu.

Cet acide pyroligneux est toujours coloré et possède une saveur de goudron qu'une nouvelle distillation ne pourrait lui enlever ; il faut, pour le désinfecter complétement, lui donner de la fixité en le combinant avec une base. Une chaleur convenablement appliquée peut alors décomposer le goudron sans altérer l'acétate. Dans quelques fabriques, on sature l'acide pyroligneux par le carbonate de soude. Mais ordinairement on trouve plus d'économie à traiter d'abord l'acide pyroligneux par le carbonate de chaux, et à décomposer ensuite l'acétate de chaux par le sulfate de soude : le sulfate de chaux se précipite et l'acétate de soude qui reste dans la liqueur peut être purifié par cristallisation.

On prend 100 kilogrammes de ce sel que l'on introduit dans une grande chaudière en fonte peu profonde ; on le torréfie pendant vingt-quatre heures en brassant continuellement la masse avec un ringard. Cette opération exige de grandes précautions, car une température trop élevée déterminerait immédiatement la combustion de l'acétate de soude. L'acétate de soude torréfié est repris par l'eau, et cette dissolution abandonne alors des cristaux de sel pur.

On traite ensuite l'acétate de soude par de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau. 100 parties d'acétate exigent environ 36 parties d'acide sulfurique concentré. L'acide acétique qui se dégage est reçu dans des condensateurs et peut être purifié par une seconde distillation.

Comme le sulfate de soude qui se forme dans cette réaction est insoluble dans l'acide acétique, il se précipite sous forme de cristaux dont on peut le séparer par une simple décantation. L'acide pyroligneux ainsi préparé ne retient en dissolution que des traces du sulfate de soude : une distillation peut, du reste, le purifier complétement. Cette distillation a lieu dans des appareils distillatoirs en argent. Dans cette fabrication, le sulfate de soude qui se produit, peut servir à précipiter de nouveau l'acétate de chaux. Sans les pertes qu'entraîne toujours une opération en grand, une même quantité de soude pourrait servir indéfiniment en se combinant alternativement avec l'acide sulfurique et l'acide acétique.

Les différents bois donnent par leur distillation des proportions très

variables d'acide acétique. D'après M. Stolze, le bois de frêne est celui qui en fournit le plus, tandis que le bois de sapin est celui qui en donne le moins.

On peut encore obtenir l'acide acétique en soumettant les acétates métalliques à la distillation. L'acétate de deutoxide de cuivre est ordinairement employé à cet usage. On introduit le sel dans une cornue en grès ou en verre luté, à laquelle on adapte un condensateur. On chauffe avec précaution. Bientôt il passe à la distillation un liquide coloré qui est formé d'acide acétique, d'une très petite quantité d'acétone et d'acétate de cuivre entraîné. Une rectification de ce liquide donne l'acide acétique parfaitement blanc, que l'on nomme *vinaigre radical*. On a reconnu que dans la distillation de l'acétate de deutoxide de cuivre, il se sublimait toujours, à la fin de cette opération, des aiguilles blanches et soyeuses d'acétate de protoxide de cuivre. Le résidu de la distillation est du cuivre pur dans un grand état de division. Ce métal est pyrophorique. On peut l'oxider dans un têt et l'utiliser pour l'analyse des matières organiques.

Propriétés. L'acide acétique est solide jusqu'à la température de 17°; à cette température, il entre en fusion et forme un liquide blanc d'une densité de 1,063. Son odeur est caractéristique; sa saveur est mordante; il est aussi corrosif que les acides minéraux les plus énergiques.

L'acide acétique est soluble dans l'eau en toutes proportions; il entre en ébullition à 120°. Sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme bleue.

On ne le connaît pas à l'état anhydre. La densité de vapeur de l'acide acétique, déterminée à la température de 152°, était représentée par le nombre 2,78, qui correspondait à 3 volumes.

M. Cahours a démontré que si, au lieu de prendre la densité de vapeur de l'acide acétique à 152°, on la déterminait vers 230, on obtenait le nombre 2,09 qui correspond à 4 volumes. Depuis les observations importantes de M. Cahours, la densité de vapeur de l'acide acétique ne fait donc plus exception aux condensations ordinaires des vapeurs.

L'acide acétique présente une propriété qui le distingue de quelques acides végétaux; il ne précipite pas l'albumine et dissout la fibrine.

L'acide acétique, dans son contact avec l'eau et l'alcool, donne lieu à des réactions qui sont dignes d'intérêt.

L'acide acétique monohydraté augmente de densité lorsqu'on le dissout dans une certaine quantité d'eau. Nous avons dit précédemment que l'acide monohydraté avait une densité représentée par le nombre 1,063; lorsqu'on mélange cet acide avec 30 p. 100 d'eau environ, la densité devient 1,079.

C'est à ce point que l'acide acétique présente son maximum de densité,

et lorsqu'on l'étend de son poids d'eau, il a la même densité que lorsqu'il est monohydraté.

Ces résultats sont représentés dans la table suivante, qui est due à M. Mollerat :

Densité.	Quantité d'eau pour 100 d'acide concentré.
1,0630	0,0
1,0742	10,0
1,0770	22,5
1,0791	32,5
1,0763	43,0
1,0742	55,0
1,0728	66.5
1,0558	97,5
1,0637	108,5
1,0630	112,2

Cette table démontre clairement que la densité de l'acide acétique ne peut jamais servir à reconnaître la force de cet acide. Le procédé d'analyse que l'on emploie pour apprécier l'acidité du vinaigre, consiste à déterminer la proportion de base que sature une certaine quantité d'acide ; après s'être assuré toutefois que l'acide acétique n'a pas été mélangé avec l'acide sulfurique ou tout autre acide minéral qui en augmente la force.

Les affinités de l'acide acétique peuvent être paralysées par l'alcool ; à tel point qu'un mélange d'alcool et d'acide acétique ne rougit plus le papier de tournesol et ne décompose pas certains carbonates. (Pelouze.)

L'acide acétique monohydraté n'attaque pas le carbonate de chaux ; il n'agit sur ce sel qu'en présence d'une certaine quantité d'eau.

L'acide acétique est décomposé sous l'influence d'une température élevée : si l'on fait passer sa vapeur dans un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre, il se décompose en eau, en acide carbonique et en un corps qui diffère de l'acide acétique hydraté, par un équivalent d'eau et un équivalent d'acide carbonique : ce corps est nommé *acétone* ou *esprit pyro-acétique ;* il a pour formule $C^6H^6O^2$.

$$2(C^4H^3O^3,HO) = C^6H^6O^2 + 2HO + 2CO^2.$$

A une température très élevée, l'acide acétique se décompose complétement et produit des gaz inflammables et un résidu de charbon, mais cette décomposition est longue et difficile, et il faut, pour l'effectuer d'une manière complète, faire passer un grand nombre de fois les vapeurs de cet acide à travers un tube de porcelaine rouge. Cette grande stabilité de l'acide acétique explique du reste sa présence parmi les produits de la distillation des matières organiques. Si l'on fait passer des vapeurs d'acide acétique sur de la mousse de platine chauffée au rouge, l'acide

se dédouble alors nettement en donnant des volumes égaux d'acide carbonique et d'hydrogène protocarboné.

$$C^4H^4O^4 = C^2O^4 + C^2H^4.$$

L'acide sulfurique anhydre réagit sur l'acide acétique, lui enlève deux équivalents d'eau, et produit un acide découvert par M. Melsens, qui a été nommé *acide sulfacétique*, et que l'on représente par la formule $C^4H^2O^2, (SO^3)^2, 2HO$.

Les sulfacétates ont pour formule générale $(MO)^2, C^4H^2O^2, (SO^3)^2$. Plusieurs de ces sels sont solubles dans l'eau et cristallisables.

Le chlore agit sur l'acide acétique sous l'influence de la radiation solaire; il enlève successivement à cet acide les équivalents d'hydrogène qu'il contient, et en entrant dans le composé organique, il remplace les équivalents d'hydrogène qu'il a primitivement enlevés.

On obtient ainsi un acide chloré $C^4Cl^3O^3,HO$ découvert par M. Dumas, et qui a été nommé *acide chloracétique*.

M. Melsens a pu, dans ces derniers temps, transformer l'acide chloracétique en acide acétique, en traitant l'acide chloracétique par du potassium qui enlève le chlore et restitue l'hydrogène.

ACÉTATES.

L'acide acétique est monobasique; les acétates neutres ont pour formule $MO,C^4H^3O^3$.

Tous les acétates sont décomposés par une chaleur rouge; quelques uns, comme ceux d'argent et de cuivre, donnent, par la distillation, de l'acide acétique très concentré, et laissent un résidu métallique : une partie de l'acide acétique est brûlée par l'oxide qui se trouve ainsi réduit.

Lorsqu'un acétate contient une base dont le carbonate est stable, et que cet acétate se décompose assez facilement par la chaleur, il donne, lorsqu'on le distille, de l'acétone, $C^6H^6O^2$ qui représente de l'acide acétique anhydre moins de l'acide carbonique; la base du sel reste carbonatée.

L'acétate de barite surtout se dédouble nettement en acétone et en carbonate.

$$(BaO,C^4H^3O^3)^2 = 2(BaO,CO^2) + C^6H^6O^2.$$

Lorsqu'un acétate, comme l'acétate de potasse, ne se décompose qu'à une température élevée, les produits de la distillation sont alors complexes. Toutefois on y retrouve encore une certaine quantité d'acétone.

Tous les acétates sont solubles dans l'eau; les acétates peu solubles sont ceux de molybdène, de tungstène, d'argent et de protoxide de mercure.

Les acides stables déplacent l'acide acétique des acétates; l'odeur de vinaigre qui se manifeste alors sert à caractériser les acétates.

Ces sels chauffés vers 200° avec un mélange de potasse caustique et d'acide arsénieux répandent une odeur fétide, fortement alliacée (oxide de cacodyle) : cette propriété est l'une des plus caractéristiques des acétates.

Acétate neutre de potasse. $KO,C^4H^3O^3$. Ce sel était connu autrefois sous le nom de *terre foliée de tartre;* il existe en abondance dans la sève des végétaux : c'est lui qui, par la calcination du bois, donne en grande partie le carbonate de potasse qui se trouve dans les cendres. On peut le préparer en faisant réagir de l'acide acétique sur du carbonate de potasse.

L'acétate de potasse est blanc, très soluble dans l'eau et même déliquescent; il est soluble dans l'alcool : cette dissolution est décomposée par l'acide carbonique qui y forme un précipité de carbonate de potasse et met en liberté l'acide acétique (Pelouze).

M. Persoz a démontré que l'acétate de potasse, chauffé avec un excès de potasse, se transforme en carbonate de potasse et en hydrogène protocarboné (gaz des marais), comme l'indique la formule suivante :

$$KO,C^4H^3C^3 + KO,HO = 2(KO,CO^2) + C^2H^4.$$

Cette réaction intéressante a permis d'obtenir facilement l'hydrogène protocarboné dont la préparation était jusqu'alors difficile.

L'acétate de potasse, distillé avec son poids d'acide arsénieux, donne naissance à un liquide spontanément inflammable, connu depuis longtemps sous le nom de *liqueur de Cadet;* ce corps a été dans ces derniers temps étudié par M. Bunsen, qui l'a nommé *oxide de cacodyle* : il le représente par la formule C^4H^6As,O. Depuis les recherches de M. Bunsen l'oxyde de cacodyle est devenu un des corps les plus intéressants de la chimie organique.

L'acétate de potasse est préparé pour les besoins de la pharmacie. M. Fremy père a démontré que pour obtenir ce sel parfaitement blanc, il faut avoir la précaution de verser peu à peu la potasse dans l'acide acétique, de manière à maintenir la liqueur toujours acide. On évite ainsi la formation des matières colorantes qui se produiraient par le contact d'un excès d'alcali avec les matières étrangères que contient le vinaigre rouge.

Bi-acétate de potasse. $KO,(C^4H^3O^3)^2,HO$. Ce sel a été récemment étudié par M. Melsens. On peut l'obtenir en soumettant à l'évaporation un mélange d'acétate neutre de potasse et d'acide acétique. Il est très déliquescent; lorsqu'on le chauffe à 148° il entre en fusion; à 200° il se décompose et abandonne de l'acide acétique cristallisable. M. Melsens a proposé de se servir de ce sel pour préparer de l'acide acétique cristalli-

sable, ou même pour concentrer un acide étendu. Quand on distille, en effet, de l'acide acétique étendu sur de l'acétate de potasse, l'acide se fixe sur le sel de potasse pour former un bi-sel; en continuant à chauffer, le sel est décomposé et l'on obtient de l'acide très concentré.

Acétate de soude. $NaO,C^4H^3O^3$. Ce sel était connu autrefois sous le nom de *terre foliée minérale*. On peut le préparer directement avec le carbonate de soude et l'acide acétique. Dans la préparation en grand de l'acide pyroligneux, on obtient également de l'acétate de soude en décomposant l'acétate de chaux par le sulfate de soude : le sulfate de chaux se précipite, tandis que l'acétate de soude reste en dissolution; ce sel cristallise, lorsque la liqueur est amenée à une concentration convenable. Si l'on mélange des dissolutions concentrées de sulfate de soude et d'acétate de chaux, il se précipite un sulfate double de chaux et de soude.

L'acétate de soude cristallise en prismes obliques à base rhomboïdale; il contient six équivalents d'eau.

Lorsqu'on le chauffe à la température d'un rouge obscur, il n'est pas décomposé; la purification de l'acide pyroligneux est basée sur cette propriété.

Acétates d'ammoniaque. On connaît un acétate neutre et un acétate acide d'ammoniaque. Ces sels se produisent directement et ne présentent aucun intérêt. L'acétate d'ammoniaque est quelquefois employé en médecine sous le nom d'*esprit de Minderer*. Il a la propriété de faire cesser l'ivresse.

Acétates de chaux et de barite. Ces deux sels sont solubles dans l'eau et cristallisables. Ils sont remarquables par la facilité avec laquelle ils se décomposent par la chaleur en produisant un carbonate et de l'acétone.

Acétate d'alumine. Ce sel est d'une grande importance dans l'impression sur toile; on le nomme *mordant de rouge des indienneurs*. On l'obtient économiquement en précipitant du sulfate d'alumine par de l'acétate de plomb. Il est très soluble dans l'eau et incristallisable. Il perd avec facilité son acide; cette propriété le fait employer comme mordant.

M. Gay-Lussac a démontré qu'une dissolution d'acétate d'alumine qu'on fait bouillir en présence du sulfate de potasse, de l'alun, du sel marin, etc., se trouble à chaud et s'éclaircit par le refroidissement : cette propriété a été mise à profit dans la pratique; on sait maintenant en effet que les mordants de rouge ne doivent pas être chauffés, et que les couleurs sont plus nourries et plus vives par impression que par des bains chauds.

Acétates de protoxide et de peroxide de fer. Ces deux sels sont solubles dans l'eau et incristallisables. On obtient ordinairement un mélange de ces deux acétates en traitant du fer par de l'acide acétique étendu; cette

liqueur porte dans les arts le nom de *pyrolignite de fer*, de *liqueur de ferraille* ou de *bouillon noir*.

L'acétate de peroxide de fer en dissolution dans l'eau se trouble dans les mêmes circonstances que l'acétate d'alumine. Il est employé dans la teinture en noir, parce qu'il ne contient pas d'excès d'acide acétique qui altère toujours les étoffes.

Le pyrolignite de fer a été également employé par M. Boucherie dans la conservation des bois.

L'acétate de protoxide de fer neutre précipite par l'hydrogène sulfuré. M. Gay-Lussac a démontré, à l'aide de cette propriété, que, dans un mélange de sulfate de protoxide de fer et d'acétate de potasse, il se forme de l'acétate de protoxide de fer.

Lorsqu'on vient, en effet, à mélanger ces deux sels, qui séparément ne précipitaient pas par l'hydrogène sulfuré, on reconnaît qu'après un certain temps de contact, ils précipitent abondamment par ce réactif; il faut donc admettre que dans le mélange des deux sels solubles il s'est produit une certaine quantité d'acétate de protoxide de fer : la formation de ce sel de fer est, du reste, indiquée par la coloration brune que prend la liqueur au moment du mélange.

Acétates de plomb. L'acide acétique se combine avec l'oxide de plomb en plusieurs proportions et forme des acétates qui ont pour formule :

Acétate neutre	=	$PbO,C^4H^3O^3$.
Acétate sesquibasique	=	$(PbO)^3,(C^4H^3O^3)^2$.
Acétate tribasique	=	$(PbO)^3,C^4H^3O^3$.
Acétate sexbasique	=	$(PbO)^6,C^4H^3O^3$.

Acétate neutre de plomb. $PbO,C^4H^3O^3,3HO$. Ce sel porte dans les arts le nom de *sel de Saturne;* on le prépare soit en faisant réagir de l'acide acétique sur de la litharge, soit en exposant à l'air un mélange d'acide acétique et de plomb : ce métal, sous l'influence de l'acide, absorbe rapidement l'oxigène de l'air, et se change en oxide qui se combine alors avec l'acide acétique; les liqueurs évaporées convenablement laissent bientôt cristalliser de l'acétate neutre de plomb : ce sel cristallise en prismes droits rhomboïdaux terminés par des sommets dièdres. Il s'effleurit à l'air, et peut devenir anhydre par la dessiccation. Si on le chauffe avec précaution, il perd une certaine quantité de son acide et se transforme en acétate sesqui-basique. L'acétate de plomb est soluble à froid, dans une partie et demie d'eau et dans huit parties d'alcool. Lorsqu'on verse à froid une dissolution de ce sel dans de l'ammoniaque en excès, on obtient un précipité blanc insoluble d'acétate sexbasique. Si on fait bouillir le précipité avec un excès d'ammoniaque, il se transforme en oxide de plomb anhydre et cristallisé.

Acétate de plomb tribasique. $(PbO)^3,C^4H^3O^3$. La dissolution de ce sel est

appelée en médecine *extrait de saturne*, *eau de Goulard*, etc. On l'obtient en faisant digérer dans trente parties d'eau sept parties de litharge avec dix parties d'acétate neutre de plomb.

Ce sel cristallise en longues aiguilles soyeuses; il présente une réaction alcaline.

Il est employé, dans les recherches de chimie organique, pour précipiter les dissolutions gommeuses, extractives et albumineuses ou pour isoler certains acides qui ne précipiteraient pas par l'acétate neutre. Il sert surtout à reconnaître la présence de la gomme dans une dissolution sucrée; la gomme précipite, en effet, abondamment par le sous-acétate de plomb, tandis que le sucre ne précipite pas ce réactif.

L'acétate de plomb tribasique est le sel qui, dans la fabrication de la céruse de Clichy, est décomposé par l'acide carbonique, et donne le carbonate de plomb.

La production du carbonate de plomb, dans la fabrication de la céruse de Hollande, doit être attribuée également à la formation de l'acétate de plomb tribasique qui prend naissance sur les plaques de plomb, et qui, plus tard, est décomposé par l'acide carbonique (Pelouze).

Acétates de cuivre. L'acide acétique se combine avec le deutoxide de cuivre dans les proportions suivantes :

Acétate neutre	=	$CuO,C^4H^3O^3$.
Acétate sesquibasique	=	$(CuO)^3,(C^4H^3O^3)^2$.
Acétate bibasique	=	$(CuO)^2,C^4H^3O^3$.
Acétate tribasique	=	$(CuO)^3,C^4H^3O^3$.

Acétate neutre de cuivre. $CuO,C^4H^3O^3,HO$. Ce sel se nomme, dans les arts, *verdet*, *cristaux de Vénus*. On le prépare en dissolvant du vert-de-gris dans l'acide acétique. Il est soluble dans l'eau, et cristallise en prismes rhomboïdaux qui contiennent un équivalent d'eau. Il est efflorescent, peu soluble dans l'alcool, et vénéneux comme tous les sels de cuivre solubles; il est décomposé par l'influence de la chaleur et donne à la distillation de l'acétone, de l'acide acétique très concentré, une petite quantité de gaz et un résidu de cuivre métallique. Si la distillation a été ménagée, la cornue se tapisse à la fin de l'opération de belles aiguilles blanches d'acétate de protoxide de cuivre.

Le sucre qu'on fait bouillir avec une dissolution d'acétate de cuivre le décompose, et précipite une poudre rouge et cristalline de protoxide de cuivre.

L'acétate de cuivre est employé dans la teinture en noir sur laine.

Lorsqu'on fait cristalliser l'acétate neutre de cuivre à une température voisine de $+ 8°$, on obtient, d'après M. Wœhler, un sel qui a pour formule : $CuO,C^4H^3O^3,5HO$.

Vert-de-gris. $(CuO)^2,C^4H^3O^3,6HO$. Ce sel ne doit pas être confondu avec

les sels de couleur verte, qui se forment lorsqu'on expose à l'air du cuivre au contact des matières grasses ; on l'obtient ordinairement en recouvrant les lames de cuivre de marc de raisin.

L'alcool contenu dans le marc de raisin s'acidifie; l'acide acétique détermine l'oxidation du cuivre par l'oxigène de l'air et forme, avec l'oxide métallique, un acétate bibasique.

Les feuilles de cuivre, recouvertes de sel de cuivre, sont raclées et donnent une poudre verte qui est le vert-de-gris du commerce.

L'oxidation du cuivre dans la préparation du vert-de-gris rappelle celle du plomb dans la fabrication de la céruse de Hollande.

Le vert-de-gris traité par l'eau, se décompose en acétate sesquibasique qui se dissout, et en acétate tribasique qui est insoluble.

On donne, dans les arts, le nom de *vert de Vienne* ou de *Schweinfurth*, à un sel vert pur et très riche, que l'on prépare en grand pour les besoins de la peinture, en faisant réagir de l'acide arsénieux sur du vert-de-gris. Ce sel est formé par la combinaison de l'acide arsénieux avec l'acétate de deutoxide de cuivre, et a pour formule : $CuO,C^4H^3O^3 + 3(CuOArO^3)$.

Les acétates d'argent et de protoxide de mercure sont remarquables, comme nous l'avons déjà dit, par leur peu de solubilité et peuvent être préparés par double décomposition.

L'acétate d'argent demande 200 parties d'eau froide pour se dissoudre.

ACÉTAMIDE. $C^4H^5AzO^2$.

L'acétamide se produit, suivant MM. Dumas, Malaguti et Leblanc, par l'action de l'ammoniaque liquide sur l'éther acétique. Elle est solide, blanche, déliquescente, cristalline, fusible à 78° et bout à 221°. Sa saveur est fraîche et sucrée.

Par l'action de l'acide phosphorique anhydre, l'acétamide donne de l'*acétonitrile* identique avec le *cyanhydrate de méthylène* C^4H^3Az.

L'acétamide, par l'action du potassium, donne de la potasse, de l'hydrogène libre, un carbure d'hydrogène gazeux et du cyanure de potassium.

ACIDE CHLORACÉTIQUE. $C^4Cl^3O^3,HO$.

L'acide chloracétique a été découvert par M. Dumas. On l'obtient en exposant à la radiation solaire de grands flacons à l'émeri dans lesquels on a introduit 9 décigrammes d'acide acétique cristallisable par litre de chlore. En négligeant les produits secondaires qui prennent naissance dans cette réaction, la formation de l'acide chloracétique pur est représentée par la formule suivante :

$$C^4H^3O^3,HO + Cl^6 = C^4Cl^3O^3,HO + 3HCl.$$

L'acide chloracétique se dépose contre les parois du flacon sous la

forme de flocons blancs. La réaction n'est pas aussi simple que le représente la formule précédente : il se forme, en même temps que l'acide chloracétique, de l'acide chloroxicarbonique, de l'acide carbonique, de l'acide oxalique et une liqueur éthérée contenant du chlore.

On reprend les cristaux par l'eau et l'on fait cristalliser la liqueur ; l'acide oxalique se dépose le premier, tandis que l'acide chloracétique reste dans les eaux-mères.

On peut obtenir aussi l'acide chloracétique par l'action de l'eau sur l'aldéhyde perchloré.

L'acide chloracétique est incolore ; sa saveur est acide et âcre ; il est très déliquescent ; il blanchit la langue à la manière de l'eau oxigénée. Il fond à 46° et se volatilise sans décomposition vers 200°.

Lorsqu'on le fait bouillir avec un excès d'ammoniaque, il est décomposé en produisant du carbonate d'ammoniaque et du chloroforme.

Le chloracétate de potasse $KO,C^4Cl^3O^3$, chauffé avec un excès d'hydrate de potasse, se décompose en carbonate de potasse et en chloroforme.

$$KO,C^4Cl^3O^3 + KO,HO = 2(KO,CO^2) + C^2HCl^3.$$

On a rapproché cette décomposition de celle qu'éprouve, sous l'influence de l'hydrate de potasse, l'acétate de potasse, qui donne du carbonate de potasse et de l'hydrogène proto-carboné.

$$KO,C^4H^3O^3 + KO,HO = 2(KO,CO^2) + 2CH^2.$$

D'après une observation importante que l'on doit à M. Melsens, le potassium peut, comme nous l'avons déjà dit, transformer l'acide chloracétique en acide acétique.

L'acide chloracétique a la même capacité de saturation que l'acide acétique ; tous les chloracétates sont solubles dans l'eau comme les acétates.

ACÉTAMIDE TRICHLORÉE (CHLORACÉTAMIDE). $C^4Cl^3H^2AzO^2$.

L'acétamide trichlorée a été découverte par M. Cloëz. Cette amide a une odeur aromatique et assez agréable, une saveur sucrée très prononcée ; elle fond à 135° et distille sans altération. Elle s'obtient 1° en mettant en contact pendant quelques minutes l'ammoniaque liquide avec l'éther chloracétique :

$$\underbrace{C^4Cl^3O^3,C^4H^5O}_{\text{Éther chloracétique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4Cl^3H^2AzO^2}_{\text{Chloracétamide.}} + \underbrace{C^8H^6O^2}_{\text{Alcool.}}$$

2° Par l'action de l'ammoniaque gazeuse sur l'aldéhyde perchloré.

$$C^4Cl^4O^2 + 2AzH^3 = C^4Cl^3O^2AzH^2 + AzH^3,HCl.$$

Tous les éthers perchlorés contenant parmi les produits de leur dé-

composition ignée de l'aldéhyde perchloré, donnent de la chloracétamide par l'action de l'ammoniaque gazeuse sur ces produits. Tels sont l'éther perchloré, l'éther acétique perchloré, l'éther succinique perchloré, l'éther chloroformique, etc., etc.

Par l'action de l'acide phosphorique anhydre, la chloracétamide perd deux équivalents d'eau et se transforme en *acétonitrile trichloré* C^4Cl^3Az.

ACÉTONE. $C^6H^6O^2$.

L'acétone a été nommée pendant longtemps esprit *pyro-acétique*. Elle se produit dans la distillation des acétates, ou lorsqu'on chauffe du sucre et de la gomme, de l'acide tartrique, de l'acide citrique, etc., en présence de la chaux. L'acétone se forme également lorsqu'on fait passer des vapeurs d'acide acétique dans un tube de porcelaine chauffé au rouge.

Pour l'obtenir, on soumet à la distillation de l'acétate de chaux, qui se dédouble alors en acétone et en carbonate de chaux :

$$2(CaO,C^4H^3O^3) = 2(CaO,CO^2) + C^6H^6O^2.$$

D'après M. Kane, la distillation de l'acétate de chaux produit, en outre, une huile insoluble dans l'eau qu'il a nommée *dumasine* et qui a pour formule $C^{20}H^{16}O^2$.

M. Zeise conseille de préparer l'acétone en soumettant à la distillation, dans une cornue de fer ou dans une bouteille à mercure, deux kilogrammes d'acétate de plomb et un kilogramme de chaux pulvérisée. Le produit de la distillation, rectifié à plusieurs reprises sur du chlorure de calcium, puis distillé une dernière fois au bain-marie, donne de l'acétone pure.

L'acétone pure est limpide et transparente ; sa saveur et son odeur sont pénétrantes. Elle entre en ébullition à 56° ; sa densité est de 0,7921 ; sa densité de vapeur, d'après M. Dumas, est de 2,022. Elle se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. En ajoutant, dans sa dissolution aqueuse, de la potasse caustique ou du chlorure de calcium, on la voit surnager l'eau aussitôt et former à la surface une couche éthérée. L'acétone est très combustible et brûle avec une flamme éclatante.

Les corps oxidants, tels que l'acide chromique, transforment l'acétone en acide acétique (Dumas et Stas). L'hypochlorite de chaux décompose l'acétone et la change en chloroforme.

Il résulte d'un travail intéressant publié par M. Kane que l'acétone pourrait être envisagée comme une espèce d'alcool, et dériverait d'un carbure d'hydrogène C^6H^4 qu'il a nommé mésitilène.

Dans cette hypothèse, l'acétone et ses principaux dérivés devraient recevoir les dénominations suivantes :

$C^6H^6O^2$	alcool mésitique (acétone).
C^6H^5O	éther mésitique.
C^6H^5Cl	Ether chlorhydrique mésitique.
C^6H^5I	Ether iodhydrique mésitique.
$C^6H^5O(SO^3)^2,HO$	Bisulfate mésitique.
C^6H^5O,SO^3,HO	Sulfate mésitique.
	etc., etc.

Nous devons dire toutefois que l'acétone paraît, dans quelques réactions, s'éloigner des alcools. Ainsi, comme l'a fait observer M. Liebig, tandis que les dérivés de l'alcool reproduisent facilement l'alcool ou l'éther, les dérivés de l'acétone ne régénèrent jamais l'acétone. On sait de plus que tous les alcools donnent, sous l'influence de la potasse hydratée, les acides qui leur correspondent (acide acétique, formique, valérianique). L'acétone soumise à la même épreuve n'a pas produit d'acide correspondant. (Dumas et Stas.)

M. R. Kane a obtenu le mésitilène C^6H^4 par l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'acétone; ce carbure d'hydrogène est liquide, oléagineux, incolore; son odeur est alliacée; il est plus léger que l'eau; son point d'ébullition est de 135°. L'action du chlore sur le mésitilène avait donné à M. Kane le composé C^6H^3Cl, *chloromésitilène*. M. Cahours a été amené, par l'étude de la densité de vapeur du mésitilène, à doubler cette formule. Il a obtenu le composé brômé et le composé nitré correspondant au chloromésitilène. Enfin M. Hoffmann, dans un travail récent, a étudié les réactions que présente le mésitilène sous l'influence des principaux réactifs, et a prouvé qu'il fallait tripler l'équivalent du mésitilène admis par M. Kane. Si on réunit en un tableau les composés nouveaux qu'il a produits et ceux qu'avaient obtenus MM. Cahours et Kane, on a la série suivante :

Mésitilène.	$C^{18}H^{12}$	Kane.
Trichloromésitilène.	$C^{18}H^9Cl^3$	Kane.
Tribromomésitilène.	$C^{18}H^9Br^3$	Cahours.
Binitromésitilène	$C^{18}H^{10}(AzO^4)^2$	Hofmann.
Trinitromésitilène	$C^{18}A^9(AzO^4)^3$	Cahours.
Acide sulfomésitilique	$C^{18}H^{12},2SO^3$	Hofmann.

M. Maule a vérifié l'équivalent admis par M. Hoffmann, en produisant les alcaloïdes dérivés des composés azotés du mésitilène.

M. Bouis, étudiant l'action du chlore sur l'esprit de bois, a obtenu trois corps que l'on peut considérer comme décrivant de l'acétone dans laquelle il y aurait eu substitution de 2, 3, 4 équivalents de chlore :

Acétone bichlorée.	$C^6H^4Cl^2O^2$
Acétone trichlorée.	$C^6H^3Cl^3O^2$
Acétone quadrichlorée	$C^6H^2Cl^4O^2$.

En examinant la distillation du citraconate de potasse, M. Cahours a obtenu un liquide qui a pour formule $C^4H^3Br^3O^2$, et qu'il considère comme de l'*acétone tribrômée.*

M. Zeise, faisant réagir le phosphore sur l'acétone, a produit trois acides nouveaux contenant du phosphore, et qu'il a appelés *acide phosphacétique, acide acéphosique* et *acide acéphogénique.*

Enfin l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'acétone donne un corps sulfuré que M. Zeise a nommé *thaccétone* et qui se dédouble par la distillation en quatre produits, l'*accéthine*, la *mélathine*, la *thérytine* et l'*élathine.*

Lorsqu'on fait chauffer de l'acétone avec du bi-chlorure de platine, il se fait une réaction assez complexe. Parmi les différents corps qui prennent naissance, on peut isoler un composé représenté par la formule suivante :

$$C^6H^5O,PtCl.$$

C'est, comme on le voit, une combinaison d'éther mésitique et de protochlorure de platine. (M. Zeise.)

D'après M. Chancel, l'acétone $C^6H^6O^2$ présente une certaine tendance à se dédoubler en aldéhyde et en hydrogène bi-carboné.

$$C^6H^6O^2 = C^4H^4O^2 + C^2H^2.$$

CACODYLE ET SES DÉRIVÉS.

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'acide arsénieux et d'acétate de potasse, on obtient un liquide fétide, spontanément inflammable, que l'on connait depuis longtemps sous le nom de *liqueur fumante de Cadet*. Ce corps a été examiné dans ces dernières années par M. Bunsen, qui lui a donné le nom d'*oxide de cacodyle.*

Les difficultés innombrables que M. Bunsen a surmontées dans ses recherches, et la netteté des résultats qu'il a obtenus, font considérer le travail de ce chimiste comme un des plus importants qui aient été publiés depuis longtemps. M. Bunsen a démontré que la liqueur de Cadet se comporte dans toutes ses réactions comme une base formée par la combinaison d'un équivalent d'oxigène avec un radical composé qu'il a nommé *cacodyle* et qui a pour formule C^4H^6As. Cette théorie s'est trouvée confirmée par l'existence de ce radical que M. Bunsen est parvenu à isoler, et qui paraît se comporter dans ses réactions comme un métal. Le cyanogène de M. Gay-Lussac et le cacodyle de M. Bunsen sont les seuls radicaux composés qui aient été isolés jusqu'à présent. Pour donner, du reste, une idée de l'importance des recherches de M. Bunsen, il suffit d'indiquer les formules des principaux composés qu'a obtenus cet habile chimiste.

Cacodyle.	C^4H^6As.
Protoxide de cacodyle.	C^4H^6AsO.
Bi-oxide de cacodyle	$C^4H^6AsO^2$
Acide cacodylique.	$C^4H^6AsO^3$.
Sulfate d'oxide de cacodyle.	C^4H^6AsO,SO^3.
Azotate d'oxide de cacodyle	C^4H^6AsO,AzO^5.
Cacodylates	$MO,C^4H^6AsO^3$.
Sulfures de cacodyle	$C^4H^6As \left\{ \begin{matrix} S \\ S^2 \\ S^3 \end{matrix} \right.$
Sulfure de plomb et de cacodyle. .	$C^4H^6AsS^3 + PbS$.
Sulfure d'argent et de cacodyle . .	$C^4H^6AsS^3 + AgS$.
Sulfure d'or et de cacodyle	$C^4H^6AsS^3 + Au^2S$.
Sulfure d'antimoine et de cacodyle.	$3(C^4H^6AsS^3) + Sb^2S^3$.
Séléniure id.	C^4H^6AsSe.
Tellurure id.	C^4H^6AsTe.
Sulfure de cuivre et de cacodyle. .	$C^4H^6AsS + CuS$.
Sulfure de bismuth et de cacodyle.	$3(C^4H^6AsS^3) + Bi^2S^3$.
Chlorures id.	$C^4H^6As \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl^3 \end{matrix} \right.$
Bromure id.	C^4H^6AsBr.
Iodure id.	C^4H^6AsI.
Fluorure id.	C^4H^6AsFl.
Cyanure id.	$C^4H^6AsC^2Az$.
Oxichlorure de cacodyle.	$C^4H^6AsO + 3(C^4H^6AsCl)$.
Oxibromure de cacodyle.	$C^4H^6AsO + 3(^4H^6AsBr)$.
Oxi-ioduré de cacodyle.	$C^4H^6AsO + 3(C^4H^6AsI)$.

LIQUEUR FUMANTE DE CADET. — OXIDE DE CACODYLE. C^4H^6AsO.

Pour obtenir l'oxide de cacodyle, on soumet à la distillation 500 gr. d'acétate de potasse et 500 gr. d'acide arsénieux. Le mélange est introduit dans une cornue de verre qui est placée sur un bain de sable. La cornue communique avec une série de flacons de Woolf entourés de glace dans lesquels viennent se condenser les produits volatils. Le liquide que l'on obtient se partage en deux couches ; on soutire la couche inférieure, qui est l'oxide de cacodyle ; on l'agite avec de l'eau pour le laver ; puis, pour le purifier, on le distille avec de l'eau dans une atmosphère privée d'air. Le produit distillé est ensuite rectifié sur de la barite ou de la chaux caustique. Les proportions indiquées précédemment donnent environ 150 grammes d'oxide de cacodyle brut. La réaction de l'acide arsénieux sur l'acétate de potasse est représentée par la formule suivante :

$$2(KO,C^4H^3O^3) + AsO^3 = 2CO^2 + 2(KO,CO^2) + C^4H^6AsO.$$

L'oxide de cacodyle est un liquide éthéré, incolore, limpide, d'un pouvoir réfringent très considérable. Il bout à 150°, et se solidifie en paillettes

blanches lorsqu'on l'expose à un froid de — 23°. Sa densité de vapeur est de 7,6. Son odeur est alliacée et rappelle celle de l'hydrogène arsénié. Il agit directement sur la peau et produit des démangeaisons douloureuses. Pris intérieurement, il agit comme un poison énergique.

Exposé à l'air, il s'enflamme spontanément et brûle avec une flamme blanche. Il est insoluble dans l'eau et se convertit lentement en acide cacodylique lorsqu'on le laisse longtemps en contact avec ce dissolvant. Il dissout le phosphore, le soufre et l'iode, et s'enflamme dans le chlore. Les acides le dissolvent facilement et produisent, en se combinant avec lui, des sels qui peuvent cristalliser : en présence des hydracides, il forme de l'eau et des produits binaires. Il réduit un certain nombre de corps en passant lui-même à l'état d'acide cacodylique. Ainsi l'indigo bleu est ramené sous son influence à l'état d'indigo blanc ; il réduit les sels de mercure, d'argent et d'or.

ACIDE CACODYLIQUE. $C^4H^6AsO^3,HO$.

On obtient cet acide en soumettant l'oxide de cacodyle à des influences oxidantes. Il se prépare facilement en traitant l'oxide de cacodyle par du bi-oxide de mercure.

Lorsqu'on obtient l'acide cacodylique par l'oxydation de la liqueur de Cadet, il se forme en outre un composé isomérique avec l'oxyde de cacodyle que M. Bunsen a appelé *oxide de paracacodyle*.

L'acide cacodylique cristallise en prismes obliques équilatéraux, à angles obliques et à faces terminales inégales. Il supporte une température de 200° sans se décomposer. Il est inaltérable dans l'air sec, mais l'air humide le décompose. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Cet acide est inodore et paraît sans action sur l'économie animale. L'acide phosphoreux, le protochlorure d'étain, le zinc métallique le ramènent à l'état d'oxide de cacodyle. On doit le considérer comme un acide faible. Il ne décompose, en effet, les carbonates qu'avec lenteur. Tous les cacodylates finissent par se dissoudre dans l'eau et dans l'alcool.

Lorsqu'on le met en présence des hydracides, comme l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfhydrique, il forme des composés binaires qui correspondent à son degré d'oxidation ; on obtient ainsi les composés suivants :

$$C^4H^6AsCl^3 — C^4H^6AsS^3.$$

PROTOCHLORURE DE CACODYLE. C^4H^6AsCl.

Lorsqu'on verse une dissolution étendue de bichlorure de mercure dans une dissolution alcoolique faible d'oxide de cacodyle, on obtient un composé blanc cristallin qui est une combinaison d'oxide de cacodyle et de bichlorure de mercure : $C^4H^6AsO,2HgCl$. En distillant ce composé

avec de l'acide chlorhydrique, il passe à la distillation un liquide qui est précisément le chlorure de cacodyle C^4H^6AsCl.

Ce corps est liquide, très fluide, spontanément inflammable ; son odeur est fétide ; son point d'ébullition est environ à 100°. Il paraît excessivement vénéneux. La plus faible quantité attaque la membrane interne du nez et celle des yeux. Sa vapeur mêlée à l'oxigène détone lorsqu'on la chauffe. Il est insoluble dans l'eau et l'éther : il se dissout en toutes proportions dans l'alcool. Les acides concentrés, tels que les acides sulfurique et phosphorique, en dégagent l'acide chlorhydrique.

Le chlorure de cacodyle se combine avec les chlorures métalliques pour former des chlorures doubles : on connaît un chlorure double de cuivre et de cacodyle.

Le chlorure de cacodyle, mis en contact avec le bichlorure de platine, donne un nouveau composé dans lequel les réactifs dénotent la présence du bichlorure de platine et celle du chlorure de cacodyle et que M. Bunsen a appelé *chlorure de cacoplatyle*.

L'action du bromure de potassium sur ce composé le transforme en *bromure de cacoplatyle*.

Enfin l'iodure de potassium change le chlorure de cacoplatyle en *iodure de cacoplatyle*.

CACODYLE. C^4H^6As.

M. Bunsen est parvenu à isoler le cacodyle en faisant réagir sur le chlorure de cacodyle des métaux tels que le fer, le zinc, l'étain, qui s'emparent du chlore et mettent le radical en liberté. Cette réaction doit être faite dans une atmosphère privée d'oxigène, parce que le cacodyle s'oxide avec facilité.

Le cacodyle est liquide, spontanément inflammable ; son odeur est insupportable. Il bout à 170°, et se solidifie lorsqu'on l'expose à un froid de —6°. La chaleur le décompose en arsenic et en carbure d'hydrogène gazeux. Lorsqu'on l'expose à l'air, il absorbe aussitôt l'oxigène et reproduit successivement l'oxide de cacodyle et l'acide cacodylique.

ACIDE FORMIQUE. C^2HO^3,HO.

L'acide formique est un produit de l'organisation animale ; on peut le former artificiellement dans un grand nombre de circonstances.

Cet acide est très oxigéné et présente une grande stabilité ; aussi est-il le résultat de l'action de presque tous les corps oxigénants sur les matières organiques.

L'acide formique a été découvert par Gehlen dans les fourmis rouges. On reconnaît que l'acide formique est sécrété par ces insectes en les faisant marcher sur du papier de tournesol humide ; leurs pattes y lais-

sent des traces rouges qui sont produites en partie par l'acide formique.

On extrait l'acide formique des fourmis par le procédé suivant :

On broie les fourmis rouges, on les mêle avec deux ou trois parties d'eau et on distille le mélange avec précaution. La liqueur distillée est saturée par de l'oxide de plomb ou traitée par de l'acétate de plomb tribasique. Il se produit du formiate de plomb très peu soluble qui se précipite. Ce sel, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne l'acide formique.

Ce mode de préparation de l'acide formique a été abandonné depuis la découverte de l'acide formique artificiel faite, en 1821, par M. Dœbereiner. Ce chimiste a fait l'observation curieuse que l'acide tartrique ou le sucre, soumis à l'action oxidante d'un mélange de bi-oxide de manganèse, d'acide sulfurique et d'eau, donnaient naissance à un acide identique avec celui des fourmis.

L'amidon, la matière ligneuse, les gommes, l'alcool, la plupart des acides organiques, la salicine, etc., etc., produisent également de l'acide formique quand on les soumet à l'action oxidante des acides chromique, chlorique, azotique, du permanganate de potasse et surtout à celle d'un mélange d'acide sulfurique étendu d'eau et de bi-oxide de manganèse (Dœbereiner, Liebig).

M. Guckelberger a obtenu aussi l'acide formique par l'oxidation de la caséine, de l'albumine et de la fibrine, et M. Schlieper par l'oxidation de la gélatine.

On prépare ordinairement l'acide formique en chauffant un mélange de 10 parties d'amidon, 37 parties de peroxide de manganèse, 30 parties d'acide sulfurique et 30 parties d'eau. On introduit ces différents corps dans une grande cornue en verre à laquelle on adapte un réfrigérant. On chauffe d'abord avec précaution ; il se dégage de l'acide carbonique ; la masse se boursoufle et passe quelquefois dans le récipient. Quand cette première réaction s'est produite, on doit remettre dans la cornue le liquide qui a été entraîné par le dégagement d'acide carbonique. La distillation peut alors être poussée avec rapidité. Les proportions que nous avons indiquées donnent environ 3,35 d'acide formique aqueux.

Cet acide est saturé par du carbonate de plomb. Le formiate de plomb est peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout, au contraire, dans l'eau bouillante et se dépose en longues aiguilles prismatiques par le refroidissement de la liqueur. On peut aussi obtenir le formiate de plomb en soumettant à l'ébullition un mélange d'oxide puce de plomb, d'acide tartrique et d'eau : ce sel se dépose par le refroidissement des liqueurs filtrées. C'est avec le formiate de plomb qu'on prépare l'acide formique concentré. On dessèche ce sel à 120° ; on l'introduit dans une cornue tubulée dans laquelle on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sec ; il se produit ainsi du sulfure de plomb qui reste dans la cornue et de l'acide formique monohydraté qui se dégage.

$$PbO,C^2HO^3 + HS = PbS + C^2HO^3,HO.$$

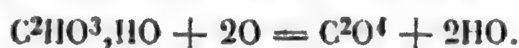
On retire encore l'acide formique concentré du formiate de soude en distillant ce sel avec de l'acide sulfurique. On emploie à cet effet 7 parties de formiate de soude sec, 10 parties d'acide sulfurique concentré et 4 parties d'eau.

L'acide formique monohydraté est liquide à la température ordinaire ; il fume à l'air, cristallise au-dessous de zéro en belles lames micacées et entre en ébullition à 100°. Sa densité est représentée par le nombre 1,235. Sa vapeur est inflammable : elle brûle avec une flamme bleue. Cet acide forme, en se combinant avec l'eau, deux hydrates définis. On ne le connaît pas à l'état anhydre. Les bases seules peuvent lui enlever l'équivalent d'eau qu'il retient lorsqu'il est isolé.

L'acide formique monohydraté est un des acides les plus corrosifs que l'on connaisse. Son action sur l'économie animale peut être comparée à celle de l'acide azotique : lorsqu'on en met une goutte sur la peau, elle y produit une véritable brûlure. L'acide formique est décomposé par l'acide sulfurique en eau et en oxide de carbone :

$$C^2HO^3,HO + SO^3 = C^2O^2 + SO^3,2HO.$$

Les corps oxigénants transforment l'acide formique en acide carbonique : deux équivalents d'oxigène suffisent, en effet, pour le changer en deux équivalents d'acide carbonique et en deux équivalents d'eau :



$$C^2HO^3,HO + 2O = C^2O^4 + 2HO.$$

Cette réaction sert à caractériser l'acide formique. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'oxide de mercure ou de l'oxide d'argent, on voit se dégager immédiatement de l'acide carbonique. Le métal réduit se précipite sous la forme d'une poussière noire ou grise. Certains sels peuvent être décomposés par l'acide formique ; ainsi le bichlorure de mercure est ramené, sous l'influence de cet acide, à l'état de protochlorure de mercure.

Formiates. Les bases, en réagissant sur l'acide formique, ne déplacent qu'un seul équivalent d'eau. Les formiates neutres sont représentés par la formule MO,C^2HO^3. L'acide formique est donc un acide monobasique.

Tous les formiates sont solubles dans l'eau.

Les formiates alcalins sont employés en analyse minérale ; ils réduisent, en effet, les sels d'argent, de mercure, de platine et de palladium, et n'exercent aucune action sur les sels de fer et de manganèse.

Les formiates chauffés avec un excès d'acide sulfurique concentré se décomposent en oxide de carbone pur qui se dégage et en eau qui s'unit à l'acide sulfurique. Cette propriété est l'une des plus caractéristiques de l'acide formique et des formiates.

Chauffés avec la potasse ou la soude caustique, les formiates sont dé-

composés, un peu avant le rouge sombre, en hydrogène libre et en carbonates ($KO + HO + KO,C^2HO^3 = 2(KO,CO^2) + 2H$.

Avant d'éprouver cette décomposition finale, les formiates sont changés d'abord en oxalates, ainsi que l'a observé M. Péligot.

Les cyanures alcalins se transforment en formiates alcalins et en ammoniaque par une ébullition prolongée avec l'eau. (Ex. : $KC^2Az + 4HO = KO,C^2HO^3 + AzH^3$).

L'acide formique donne, avec la potasse et la soude, des sels acides qui ont été découverts par M. Bineau.

Le biformiate de potasse $KO(C^2HO^3)^2,HO$ + aq, est un sel cristallin, inodore, d'une saveur fortement acide, très déliquescent, soluble dans l'alcool et dans l'eau ; il se forme par l'action de l'acide formique sur le formiate de potasse neutre.

Le biformiate de soude, $NaO,(C^2HO^3)^2,KO$ + aq, est comme le précédent d'une saveur très acide, d'une grande solubilité et très déliquescent.

Le formiate neutre de soude $NaO,C^2HO^3,2HO$ cristallise en prismes à base rhombe ; il est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. C'est ce sel que l'on emploie dans l'analyse pour réduire les métaux.

Le formiate d'ammoniaque se décompose vers 200° et se dédouble en eau et en acide cyanhydrique ($C^2HO^3,AzH^3,HO = 4HO + C^2AzH$). (Dœbereiner, Pelouze.) Ce sel est très soluble dans l'eau et même déliquescent ; il cristallise en prismes quadrangulaires droits terminés par quatre faces.

Le formiate de plomb est anhydre et cristallise en longues aiguilles d'un vif éclat. Il exige 36 parties d'eau froide pour se dissoudre.

Le formiate de cuivre cristallise en beaux prismes hexaèdres d'un vert bleuâtre, solubles dans huit fois leur poids d'eau froide et dans une quantité beaucoup moindre d'eau bouillante.

Le formiate d'argent est d'une grande instabilité ; il est très soluble dans l'eau. Lorsqu'on le fait chauffer avec un alcali, ou même directement avec de l'oxide d'argent, on en précipite le métal en produisant de l'acide carbonique ($AgO,C^2HO^3 + AgO = 2CO^2 + HO + 2Ag$).

ACIDE TARTRIQUE. $C^8H^4O^{10},2HO$.

On a pendant longtemps représenté l'acide tartrique par la formule : $C^4H^2O^5,HO$; mais la facilité avec laquelle il forme des sels doubles et des sels acides, l'a fait considérer plus tard comme un acide bibasique. Sa formule a été doublée et est devenue : $C^8H^4O^{10},2HO$.

Les observations suivantes démontrent, en effet, que l'acide tartrique est véritablement bibasique :

Lorsqu'une base réagit sur cet acide, elle déplace d'abord un équivalent d'eau, et forme un sel que l'on peut considérer comme un sel acide, dans lequel l'équivalent d'acide tartrique est saturé à la fois par un équivalent

d'eau et par un équivalent de base : ce sel a pour formule : $MO,HO,C^8H^4O^{10}$. Si la base qui réagit sur l'acide tartrique est en excès, elle chasse les deux équivalents d'eau et forme un sel neutre qui est représenté par $(MO)^2,C^8H^4O^{10}$. L'acide tartrique peut aussi être saturé par deux bases différentes et former alors des sels doubles qui ont pour formule : $MO,mO,C^8H^4O^{10}$.

L'acide tartrique se rencontre en abondance dans un grand nombre de fruits, de feuilles ou de racines ; il a été obtenu pour la première fois à l'état de pureté par Scheèle, en 1770.

On le prépare en décomposant, par le carbonate de chaux, la crème de tartre qui a pour formule : $KO,HO,C^8H^4O^{10}$.

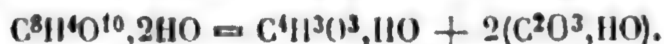
La craie ne précipite à l'état de tartrate de chaux que la moitié de l'acide tartrique contenu dans la crème de tartre ; l'autre moitié reste dans la liqueur à l'état de tartrate neutre de potasse, qu'on précipite ensuite par du chlorure de calcium. Le tartrate de chaux, ainsi obtenu, est lavé et décomposé par de l'acide sulfurique étendu de six fois son poids d'eau. On fait bouillir pendant quelques minutes l'acide avec le sel de chaux, on filtre pour séparer le sulfate de chaux qui s'est précipité ; la liqueur amenée à consistance sirupeuse abandonne bientôt des cristaux d'acide tartrique.

L'acide tartrique cristallise en prismes obliques à base rhombe, terminés par des sommets dièdres ; ces cristaux sont inaltérables à l'air.

L'acide tartrique possède une saveur acide et agréable ; il se dissout dans une partie et demie d'eau froide, et dans une proportion beaucoup moindre d'eau bouillante.

L'acide tartrique est soluble dans l'alcool et dans l'esprit de bois ; il présente dans son contact avec ces deux liquides quelques phénomènes dignes d'intérêt.

M. Gay-Lussac a reconnu que l'acide tartrique se décompose, vers 150°, sous l'influence d'un excès de potasse caustique, en acétate et en oxalate de potasse. Cet acide peut être représenté par un équivalent d'acide acétique et deux équivalents d'acide oxalique :



$$C^8H^4O^{10},2HO = C^4H^3O^3,HO + 2(C^2O^3,HO).$$

Les corps oxidants décomposent facilement l'acide tartrique et le transforment en acide carbonique et en acide formique : c'est ainsi que le peroxide de plomb (acide plombique) réagit même à froid sur une dissolution concentrée d'acide tartrique et la décompose.

L'acide tartrique est employé dans l'analyse chimique pour précipiter la potasse et caractériser cette base ; il forme des précipités dans les eaux de chaux, de barite et de strontiane ; mais il ne précipite pas les chlorures de ces bases.

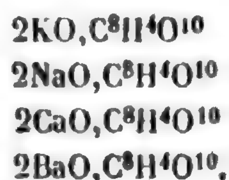
L'acide tartrique est décomposé sous l'influence de la chaleur et donne naissance à des corps pyrogénés qui seront examinés plus loin.

D'après MM. Laurent et Gerhardt, l'acide tartrique éprouverait par la fusion une modification isomérique.

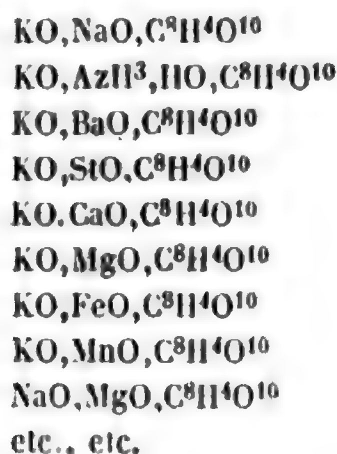
Composition générale des tartrates.

Avant de commencer l'étude des tartrates, il est indispensable de présenter quelques généralités sur leur constitution.

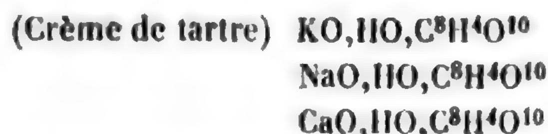
On connaît des tartrates neutres dans lesquels l'équivalent de l'acide tartrique est saturé par deux équivalents d'une même base; nous citerons ici les sels suivants :


$2KO,C^8H^4O^{10}$
$2NaO,C^8H^4O^{10}$
$2CaO,C^8H^4O^{10}$
$2BaO,C^8H^4O^{10}$.

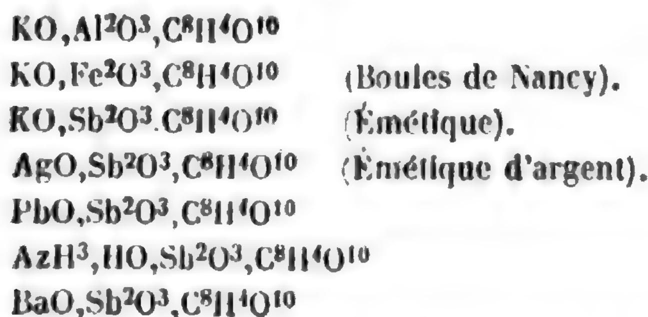
L'acide tartrique peut former une autre série de sels neutres, dans lesquels l'équivalent d'acide est saturé par deux équivalents de bases différentes.


$KO,NaO,C^8H^4O^{10}$
$KO,AzH^3,HO,C^8H^4O^{10}$
$KO,BaO,C^8H^4O^{10}$
$KO,StO,C^8H^4O^{10}$
$KO.CaO,C^8H^4O^{10}$
$KO,MgO,C^8H^4O^{10}$
$KO,FeO,C^8H^4O^{10}$
$KO,MnO,C^8H^4O^{10}$
$NaO,MgO,C^8H^4O^{10}$
etc., etc.

L'acide tartrique peut être saturé par une seule base et par un équivalent d'eau qui remplace un équivalent de base; on donne à ces sels le nom de *tartrates acides*.


(Crème de tartre) $KO,HO,C^8H^4O^{10}$
$NaO,HO,C^8H^4O^{10}$
$CaO,HO,C^8H^4O^{10}$

On donne enfin le nom générique d'*émétiques* à des sels dans lesquels l'acide tartrique est saturé par une base à un équivalent d'oxigène, et une autre base à trois équivalents d'oxigène.


$KO,Al^2O^3,C^8H^4O^{10}$
$KO,Fe^2O^3,C^8H^4O^{10}$ (Boules de Nancy).
$KO,Sb^2O^3.C^8H^4O^{10}$ (Émétique).
$AgO,Sb^2O^3,C^8H^4O^{10}$ (Émétique d'argent).
$PbO,Sb^2O^3,C^8H^4O^{10}$
$AzH^3,HO,Sb^2O^3,C^8H^4O^{10}$
$BaO,Sb^2O^3,C^8H^4O^{10}$

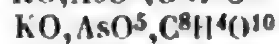
On a même donné récemment le nom d'*émétiques* à des composés par-

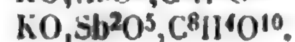
ticuliers dans lesquels le second équivalent de base des tartrates neutres est remplacé par un équivalent d'un acide faible.

Ces composés ont pour formule :

$KO,BO^6,C^8H^4O^{10}$ (Crème de tartre soluble)

$KO,AsO^3,C^8H^4O^{10}$


$KO,AsO^5,C^8H^4O^{10}$


$KO,Sb^2O^5,C^8H^4O^{10}$.

Parmi les nombreuses espèces de tartrates doubles, nous nous bornerons à examiner ceux qui présentent le plus d'intérêt.

Tartrate neutre de potasse. Le tartrate neutre de potasse a pour formule : $(KO)^2,C^8H^4O^{10}$. On le prépare facilement en traitant la crème de tartre par le carbonate de potasse. Ce sel est sans usage.

Tartrate acide de potasse. $KO,HO,C^8H^4O^{10}$. On peut considérer ce sel comme le plus intéressant de tous les tartrates ; il sert à préparer un grand nombre de tartrates doubles. Il existe dans les sucs de certains végétaux, mais surtout dans le jus de raisin et dans le tamarin. Les raisins verts en contiennent une plus grande quantité que les raisins mûrs. Ce sel est moins abondant dans les bons que dans les mauvais vins. Il y est toujours accompagné d'une certaine quantité de tartrate de chaux.

Les vins laissent déposer dans les tonneaux une couche épaisse et cristalline de tartrate acide de potasse, qui porte le nom de *tartre cru*. Ce sel, qui est alors impur et coloré en rouge, doit être purifié par des cristallisations, ou à l'aide d'une certaine quantité d'argile, ou de charbon animal, qui s'emparent des matières colorantes.

Lorsque le tartre se sépare d'une dissolution bouillante, il surnage souvent la liqueur; cette propriété lui a fait donner le nom de *crème de tartre*.

Le bitartrate de potasse cristallise en prismes obliques à base rhombe ; ses cristaux craquent sous la dent, possèdent une saveur acide et rougissent le tournesol. Lorsqu'on les expose à la chaleur, ils répandent une odeur agréable de caramel. Cette odeur, que répand également l'acide tartrique, en brûlant, est caractéristique.

Le bitartrate de potasse est peu soluble dans l'eau ; 184 parties d'eau froide ne dissolvent qu'une partie de ce sel ; il est insoluble dans l'alcool ; il se dépose en cristaux grenus, lorsqu'on traite un sel de potasse par un excès d'acide tartrique. Le peu de solubilité de la crème de tartre dans l'eau fait employer l'acide tartrique comme réactif pour reconnaître la potasse.

La crème de tartre calcinée donne un résidu noir qui porte le nom de *flux noir*. Le flux noir est un mélange intime de charbon et de carbonate de potasse ; il est employé comme fondant et comme réductif. Le flux noir traité par l'eau donne du carbonate de potasse pur, que l'on nomme *potasse du tartre*. Lorsqu'on calcine la crème de tartre avec deux parties de nitre, le charbon de la matière organique est entièrement brûlé, et le

résidu de la combustion est appelé *flux blanc :* on l'emploie comme fondant.

Le tartrate acide de potasse sert de mordant en teinture.

D'après MM. Noellner et Nicklès, le tartre brut peut se décomposer spontanément et produire un acide qui a été nommé *butyracétique*. Cet acide a pour formule $C^6H^5O^3,HO$ (M. Nicklès). MM. Dumas, Malaguti et Leblanc ont constaté sa parfaite identité avec l'acide métacétonique.

SEL DE SEIGNETTE. $KO,NaO,C^8H^4O^{10},7HO$.

On connait depuis longtemps en médecine, sous le nom de *sel de Seignette*, un tartrate double de potasse et de soude.

On obtient ce sel en saturant la crème de tartre par du carbonate de soude; il est surtout remarquable par sa belle forme cristalline; il se dépose en cristaux volumineux qui sont des prismes rectangulaires à bases rhombes. Ces cristaux s'effleurissent à l'air et fondent dans leur eau de cristallisation avant de se décomposer.

Le sel de Seignette est employé en médecine comme purgatif.

ÉMÉTIQUE. $KO,Sb^2O^3,C^8H^4O^{10},HO$.

On a fait connaître un grand nombre de procédés de préparation de l'émétique, qui consistent tous à chauffer de la crème de tartre avec de l'oxide d'antimoine, ou bien avec un composé qui puisse en produire. C'est ainsi que l'on obtient l'émétique en faisant bouillir de la crème de tartre avec du sulfure, du verre, du sous-sulfate ou de l'oxichlorure d'antimoine. La liqueur filtrée abandonne, par le refroidissement ou par l'évaporation, de beaux cristaux dont la forme primitive est l'octaèdre à base rhombe. Ces cristaux, qui sont transparents au moment de leur formation, deviennent assez rapidement opaques.

L'émétique a une saveur métallique et désagréable; il est vomitif et vénéneux.

La dissolution d'émétique présente une réaction acide; elle est précipitée immédiatement par le tannin; les alcalis et les carbonates la troublent lorsqu'elle est concentrée; l'hydrogène sulfuré la précipite en rouge brun et régénère la crème de tartre.

Lorsque l'émétique est desséché à 100°, il perd son eau de cristallisation et devient anhydre.

MM. Dumas et Liebig ont reconnu que l'émétique chauffé pendant longtemps à 220° perdait 2 équivalents d'eau et devenait $KO,Sb^2O^3,C^8H^2O^8$.

Les autres émétiques éprouvent une pareille déshydratation et deviennent :

$AgO,Sb^2O^3,C^8H^2O^8$

$PbO,Sb^2O^3,C^8H^2O^8$

$BaO,Sb^2O^3,C^8H^2O^8$

Les émétiques ainsi déshydratés ne contiennent donc plus les éléments de l'acide tartrique anhydre.

Lorsque l'émétique est chauffé au rouge, il se décompose complétement et laisse un résidu poreux qui contient un alliage de potassium et d'antimoine mêlé à du charbon. Cet alliage est avide d'oxigène et peut souvent s'enflammer immédiatement lorsqu'on le met dans l'eau; il se forme alors de la potasse et il se produit un dégagement d'hydrogène. Si l'émétique, avant sa calcination, a été préalablement mélangé avec du noir de fumée, l'alliage, qui se trouve alors divisé par le charbon, peut devenir pyrophorique et s'enflammer avec détonation, quand on le met en contact avec de l'air humide. (Voir *Antimoine.*)

La crème de tartre se combine avec quelques acides faibles et produit des composés que l'on a comparés à l'émétique. En faisant réagir de l'acide borique sur du bitartrate de potasse, on obtient en dissolution un corps qui porte le nom de *crème de tartre soluble*. Ce sel, chauffé à une température de 250°, d'après MM. Soubeiran et Capitaine, perd 2 équivalents d'eau comme les émétiques.

L'acide arsénieux peut, comme l'acide borique, se combiner avec la crème de tartre. On a obtenu récemment une combinaison de tartrate acide de potasse avec l'acide arsenique (Pelouze). L'acide antimonique se combine également au bitartrate de potasse (Fremy).

Action de la chaleur sur l'acide tartrique.

L'action de la chaleur sur l'acide tartrique constitue un des points les plus intéressants de l'histoire des corps pyrogénés. La découverte de l'acide tartrique anhydre et d'une série d'hydrates qui forment autant d'acides distincts vient établir une analogie frappante entre les modifications que la chaleur fait éprouver à l'acide tartrique et celles que nous avons examinées en détail en traitant des hydrates de l'acide phosphorique. On a reconnu en effet que l'acide tartrique anhydre peut, comme l'acide phosphorique, former des hydrates qui diffèrent entre eux par leurs propriétés et qui, pour produire des sels neutres, prennent exactement une proportion de base égale à la quantité d'eau qu'ils retiennent lorsqu'ils sont isolés (1).

ACIDE TARTRALIQUE. $C^8H^4O^{10},1\ ^1/_2\ HO$.

L'acide tartrique, soumis à l'action d'une température modérée, entre d'abord en fusion, puis dégage de l'eau et se transforme en un nouvel acide, qui a été nommé acide tartralique. Cet acide a pour formule $C^8H^4O^{10},1\ 1/2HO$ et diffère de l'acide tartrique $C^8H^4O^{10},2HO$ par un demi-

(1) Fremy, *Annales de chimie*. Recherches sur la distillation des acides tartrique et paratartrique.

équivalent d'eau. Ses propriétés sont également différentes de celles de l'acide tartrique. Il est déliquescent et incristallisable, et ne forme pas de bisel peu soluble lorsqu'on le combine à la potasse.

Dans son contact avec les bases, il prend un équivalent et demi de base pour former des sels neutres. On doit donc considérer l'acide tartralique comme un acide sesquibasique. Les tartralates diffèrent essentiellement des tartrates par toutes leurs propriétés. C'est ainsi que les tartralates de chaux, de barite et de strontiane sont solubles dans l'eau, tandis que les tartrates correspondants sont insolubles.

Les tartralates se transforment facilement en tartrates. Quand on les traite en effet par une base en excès, ils donnent bientôt des tartrates dont ils ne diffèrent que par un demi-équivalent de base.

Lorsqu'on les fait bouillir dans l'eau, ils se décomposent encore en tartrate et en acide tartrique qui reste en dissolution dans l'eau.

ACIDE TARTRÉLIQUE. $C^8H^4O^{10}.HO$.

Si on continue à chauffer l'acide tartralique à 200°, il perd un demi-équivalent d'eau et se transforme en un nouvel acide : l'acide tartrélique, qui a pour formule $C^8H^4O^{10},HO$.

L'acide tartrélique est déliquescent et incristallisable comme l'acide précédent ; il ne prend qu'un équivalent de base pour former des sels neutres. On peut facilement le distinguer de l'acide tartralique au précipité sirupeux qu'il forme dans les acétates de barite, de strontiane et de chaux, tandis que l'acide tartralique ne précipite pas ces sels.

L'acide tartrélique et les tartrélates se transforment en acide tartrique et en tartrates dans les mêmes circonstances que l'acide tartralique et les tartralates.

ACIDE TARTRIQUE ANHYDRE. $C^8H^4O^{10}$.

L'acide tartrique anhydre a été découvert en même temps que les acides tartralique et tartrélique.

Si l'on chauffe avec précaution l'acide tartrélique, il perd encore un équivalent d'eau, et se change en une masse blanche insoluble dans l'eau, qui est l'acide tartrique anhydre $C^8H^4O^{10}$.

La préparation de l'acide tartrique anhydre pur et parfaitement blanc exige certaines précautions que nous allons indiquer.

On introduit dans une petite capsule de porcelaine 3 ou 4 grammes d'acide tartrique très pur que l'on a préalablement pulvérisé. On place cette capsule sur un petit fourneau dans lequel on a mis 4 ou 5 charbons ; l'acide tartrique entre rapidement en fusion, puis en ébullition, se colore en jaune, devient visqueux et finit par se transformer en une masse visqueuse, qui se boursoufle considérablement et forme dans la capsule une sorte de champignon.

Pour obtenir une quantité notable d'acide tartrique anhydre, on doit pousser l'action de la chaleur jusqu'à ce que la partie de l'acide qui se trouve en contact avec les parois de la capsule se trouve complétement carbonisée. Cette première partie de l'opération doit à peine durer 3 ou 4 minutes; si l'acide tartrique restait plus longtemps soumis à l'action de la chaleur, on aurait un acide tartrique anhydre coloré en jaune, tandis qu'il doit être tout à fait blanc. Alors on détache la masse, on enlève avec soin les points qui ont été noircis et on la traite par de l'eau qui dissout l'acide tartrélique non modifié et laisse, sous forme spongieuse, l'acide tartrique anhydre. On lave cet acide à l'eau, puis à l'alcool, jusqu'à ce que les liqueurs de lavage ne soient plus acides, et on le dessèche dans le vide ou à l'étuve.

On peut, du reste, transformer complétement l'acide tartrique cristallisé en acide anhydre en chauffant pendant plusieurs heures de l'acide tartrique cristallisé dans une étuve dont la température a été portée à 190°.

L'acide tartrique anhydre est amorphe et soluble dans l'eau. Lorsqu'on l'abandonne au contact de l'eau ou de l'air humide, il s'hydrate en passant successivement par les états intermédiaires d'acide tartralique et d'acide tartrélique et finit par reconstituer l'acide tartrique ordinaire $C^8H^4O^{10},2HO$.

Cette transformation est assez longue lorsqu'elle se fait à la température ordinaire ; elle est au contraire très rapide quand on fait intervenir l'influence de la chaleur.

Les corps que nous venons d'examiner constituent la première phase de décomposition de l'acide tartrique; les acides qu'elle comprend ne diffèrent, comme on le voit, de l'acide tartrique que par les éléments de l'eau ; ils sont de plus caractérisés par la propriété de pouvoir régénérer l'acide tartrique dans leur contact avec l'eau, tandis que les acides dont il nous reste à parler, et qui forment la seconde période de décomposition, diffèrent de l'acide tartrique par de l'acide carbonique et ne peuvent, dans aucun cas, reproduire l'acide tartrique.

ACIDE PYROTARTRIQUE LIQUIDE OU ACIDE PYRUVIQUE. $C^6H^3O^5,HO$.

Cet acide s'obtient en distillant à 200° au bain d'huile de l'acide tartrique dans une petite cornue de verre. La liqueur acide se condense en un mélange d'acide acétique et d'acide pyruvique; on sépare ces deux acides au moyen de l'oxide de plomb, qui forme avec l'acide pyruvique un sel moins soluble qu'avec l'acide acétique.

L'acide pyruvique se présente avec l'aspect d'un sirop épais, incristallisable, d'une saveur à la fois acide et amère. En rapprochant la formule de l'acide pyruvique $C^6H^3O^5,HO$ de celle qui représente l'acide tartrique anhydre $C^8H^4O^{10}$, on voit que ce dernier acide a perdu deux équivalents d'acide carbonique C^2O^4, et s'est changé en acide pyruvique.

Les pyruvates ont pour formule générale $MO,C^6H^3O^5$. Les pyruvates de fer et de plomb peuvent être obtenus à l'état cristallin.

ACIDE PYROTARTRIQUE. $C^{10}H^6O^6,2HO$.

Cet acide est un des produits de la distillation de l'acide tartrique ; il se forme aussi en distillant le bi-tartrate de potasse. L'acide pyrotartrique solide diffère de l'acide pyruvique par de l'acide carbonique.

$$\underbrace{2(C^6H^3O^5,HO)}_{\text{Acide pyruvique.}} = \underbrace{C^{10}H^6O^6,2HO}_{\text{Acide pyrotartrique.}} + 2CO^2.$$

Cet acide cristallise en prismes obliques à base rhombe, tronqués sur les arêtes latérales. Ces cristaux sont blancs, très acides, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; ils fondent à 110° et se volatilisent vers 150°. Les pyrotartrates sont représentés d'une manière générale par la formule $MO^2,C^{10}H^6O^6$.

D'après MM. Millon et Reiset, en distillant l'acide tartrique avec de la mousse de platine, la production de l'acide pyrotartrique est plus facile et se fait d'une manière plus nette que lorsqu'on opère la distillation de l'acide seul.

En résumé, la distillation de l'acide tartrique donne naissance aux produits suivants :

Acide tartrique.	$C^8H^4O^{10},2HO$
Acide tartralique.	$C^8H^4O^{10},1\,1/2\,HO$
Acide tartrélique.	$C^8H^4O^{10},HO$
Acide tartrique anhydre . .	$C^8H^4O^{10}$
Acide pyruvique	$C^6H^3O^5,HO$
Acide pyrotartrique	$C^{10}H^6O^6,2HO$.

ACIDE PARATARTRIQUE OU RACÉMIQUE. $C^8H^4O^{10},2HO$.

Cet acide, comparé à l'acide tartrique, présente un des exemples les plus remarquables d'isomérie que l'on puisse citer en chimie. L'acide paratartrique et les paratartrates sont, en effet, isomériques avec l'acide tartrique et les tartrates, et ils ont le même équivalent; cette isomérie se reproduit encore dans quelques dérivés de ces deux acides.

L'acide paratartrique a été découvert par M. Kestner, de Thann, qui lui avait donné le nom d'acide *thannique ;* ce nom fut remplacé ensuite par celui d'acide *paratartrique* lorsque MM. Gay-Lussac et Berzélius eurent prouvé que l'acide thannique était isomérique avec l'acide tartrique.

L'acide paratartrique se trouve combiné à la potasse dans la crème de tartre des raisins des Vosges. Il n'y existe qu'en proportion très faible.

Pour l'extraire, on sature le mélange de bi-tartrate et de bi-paratartrate de potasse par du carbonate de soude, qui forme avec l'acide tar-

trique du tartrate double de potasse et de soude (sel de seignette). Ce sel peut être séparé par des cristallisations, tandis que l'acide paratartrique reste dans les eaux-mères à l'état de sel double de potasse et de soude. On précipite ce sel par du chlorure de calcium. Le paratartrate de chaux insoluble est décomposé par l'acide sulfurique. La liqueur abandonne par l'évaporation de beaux cristaux d'acide paratartrique.

Cet acide est solide ; il cristallise avec plus de facilité que l'acide tartrique. Ses cristaux sont des prismes obliques à base rhombe. Ils contiennent deux équivalents d'eau : un de ces équivalents peut être enlevé à 100°. Les cristaux d'acide paratartrique s'effleurissent à l'air. La dissolution de cet acide précipite l'azotate de chaux et le chlorure de calcium. Cette propriété, qui indique une grande insolubilité du paratartrate de chaux, permet de distinguer l'acide paratartrique de l'acide tartrique ; ce dernier acide, en effet, ne précipite pas les sels de chaux précédents.

L'acide paratartrique, soumis à l'action de la chaleur, perd successivement son eau de cristallisation et produit une série de nouveaux acides qui, dans leur contact avec l'eau, régénèrent l'acide paratartrique cristallisé (Fremy). Le premier acide a pour formule $C^8H^4O^{10},1+\frac{1}{2}HO$. On l'a nommé *acide paratartralique*, il se décompose sous l'influence de la chaleur en *acide paratartrélique*, qui a pour composition $C^8H^4O^{10},HO$. Cet acide peut perdre encore un équivalent d'eau et donner l'*acide paratartrique anhydre* $C^8H^4O^{10}$.

Les acides paratartralique, paratartrélique et paratartrique anhydre présentent la plus grande analogie avec les acides tartralique, tartrélique et tartrique anhydre ; seulement les premiers, dans leur contact avec l'eau, régénèrent l'acide paratartrique, tandis que les seconds reproduisent l'acide tartrique.

L'acide paratartrique, soumis à la distillation, forme un acide pyrogéné liquide qui a pour composition $C^6H^3O^5,HO$, et qui paraît être le même que l'acide pyrogéné liquide produit par l'acide tartrique. Il produit, en outre, de l'acide pyrotartrique identique avec celui que donne, dans les mêmes circonstances, l'acide tartrique. Les paratartrates ont une grande analogie avec les tartrates.

Les paratartrates doubles ne s'obtiennent pas avec la même facilité que les tartrates doubles.

Le paratartrate double de potasse et de soude correspondant au sel de Seignette existe, mais il se dédouble dans les dissolutions bouillantes. L'acide paratartrique forme un émétique correspondant à l'émétique tartrique.

ACIDE CITRIQUE. $C^{12}H^5O^{11},3HO$.

Cet acide a été découvert par Schéele, en 1784. Il existe dans un grand

nombre de fruits acides, tels que les citrons, les oranges, les tamarins, les baies vertes des groseilles à maquereau, les baies rouges des groseilles communes, les fraises, etc. Il se trouve dans ces fruits tantôt à l'état de liberté, tantôt à l'état de citrate acide. On le retire ordinairement du suc de citron. On commence d'abord par clarifier le suc en le faisant bouillir avec du blanc d'œuf, puis on le traite par de la craie jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence. On emploie ordinairement une partie de craie pour saturer 16 parties de jus de citron : une partie du citrate de chaux se précipite pendant cette saturation, mais une autre partie reste en dissolution à l'état de sel acide. On ajoute alors dans la liqueur une certaine quantité d'eau de chaux, jusqu'à ce qu'elle soit neutre au tournesol. Tout le citrate devient insoluble et se dépose ; on le jette sur une toile, on le lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau ne soit plus colorée. On le décompose ensuite par l'acide sulfurique en léger excès, qui forme du sulfate de chaux peu soluble et de l'acide citrique qui reste dans la liqueur. On filtre de nouveau la dissolution, on la concentre dans une chaudière de plomb, et on l'abandonne au refroidissement lorsque sa surface commence à se recouvrir d'une pellicule : il se dépose alors de beaux cristaux d'acide citrique.

En Angleterre, où la fabrication de l'acide citrique se fait en grand, on opère en général avec les proportions suivantes : dix parties de jus de citron neutralisé par la craie sont traitées par neuf parties d'acide sulfurique d'une densité de 1,845, étendu ensuite de cinquante-six parties d'eau.

Deux litres de bon jus de citron donnent environ 250 à 260 grammes d'acide citrique cristallisé.

M. Tilloy (de Dijon) a proposé de retirer l'acide citrique du suc de groseilles à maquereau mûres. Il soumet d'abord le suc à la fermentation, le distille pour en retirer l'alcool, puis sature la liqueur par la craie et décompose ensuite le citrate de chaux par l'acide sulfurique.

Cent parties de groseilles donnent ainsi dix parties d'alcool de 0,928 de densité, et une partie d'acide citrique cristallisé.

L'acide citrique est considéré comme un acide tribasique ; il a pour formule : $C^{12}H^5O^{11},3HO$. Ces trois équivalents d'eau peuvent être remplacés par trois équivalents de base ; les citrates neutres sont représentés par $(MO)^3,C^{12}H^5O^{11}$. On sait qu'un oxide métallique peut être remplacé quelquefois par de l'eau qui joue le rôle de base ; certains citrates ont pour formule $(MO)^2,HO,C^{12}H^5O^{11}$—$MO,(HO)^2,C^{12}H^5O^{11}$.

On a représenté longtemps l'acide citrique par la formule $C^4H^2O^4,HO$. On admettait alors que cet acide était monobasique, et que les citrates neutres avaient pour composition $MO,C^4H^2O^4$. Mais en étudiant avec soin l'action de la chaleur sur les citrates, on vit que ces sels perdaient un tiers d'équivalent d'eau et devenaient $C^4H^{1\,2/3}O^{3\,2/3},MO$. Pour faire disparaitre les fractions d'équivalents qui se trouvaient dans la constitution

de ces sels, on a multiplié la formule de l'acide citrique par 3. L'acide citrique est devenu alors $C^{12}H^{5}O^{11},3HO$, et les citrates ont été représentés par la formule générale $(MO)^{3},C^{12}H^{5}O^{11}$.

L'acide citrique est soluble et cristallise en prismes rhomboïdaux ; sa saveur est acide et agréable. On peut le distinguer de l'acide tartrique, en ce qu'il ne précipite pas la potasse et qu'il ne forme un précipité avec l'eau de chaux que lorsqu'on fait bouillir la liqueur. L'acide citrique est très soluble dans l'eau et dans l'alcool ; mais il est insoluble dans l'éther.

Une dissolution d'acide citrique abandonnée pendant un certain temps à l'air, se couvre bientôt de moisissures : la dissolution d'acide tartrique s'altère aussi dans les mêmes circonstances.

Lorsqu'on fait cristalliser à 100° une dissolution bouillante d'acide citrique, les cristaux qui se forment ont pour formule : $C^{12}H^{5}O^{11},4HO$. Cet hydrate résiste à 100°. Si la dissolution d'acide citrique a été faite à froid, et qu'on la laisse évaporer lentement, on obtient un hydrate qui a pour composition $C^{12}H^{5}O^{11},5HO$, et qui, par une dessiccation à 100°, devient $C^{12}H^{5}O^{11},3HO$.

L'acide sulfurique concentré décompose à chaud l'acide citrique et en dégage de l'oxide de carbone. D'après M. Robiquet, il se forme en outre, dans cette réaction, un corps résineux soluble dans l'alcool, de l'acétone et un acide double provenant de la combinaison de l'acide citrique avec l'acide sulfurique.

L'acide citrique est, d'après les expériences de M. Gay-Lussac, décomposé, sous l'influence d'un excès de potasse, en acide acétique et en acide oxalique.

L'acide azotique chauffé avec de l'acide citrique le transforme en acide oxalique.

L'acide citrique est employé dans la préparation des limonades. Il peut servir, comme l'acide oxalique, à enlever les taches de rouille. On l'emploie ordinairement pour précipiter la couleur du carthame ; les teinturiers s'en servent avec avantage pour certaines opérations de teintures délicates.

Les citrates sont jusqu'à présent sans usage.

La soude et la potasse se combinent en plusieurs proportions avec l'acide citrique.

Dans ces différents sels l'équivalent d'acide est toujours saturé par trois équivalents de base, qui peuvent être de l'alcali ou de l'eau.

Les autres citrates, tels que ceux de plomb, d'argent, etc., n'ont d'importance que par leur composition, qui a permis de déterminer la véritable formule de l'acide citrique. Le citrate de magnésie est employé en médecine pour faire des limonades purgatives.

On obtient, suivant M. Schlœsing, du citrate de plomb en cristaux volumineux, en versant de l'acide citrique dans une solution aqueuse

d'azotate de plomb et laissant reposer la liqueur. D'après M. Schlœsing, on peut obtenir par cette méthode, à l'état de cristaux, un grand nombre de sels insolubles.

Action du chlore sur l'acide citrique et les citrates.

L'action du chlore sur l'acide citrique et sur les citrates a été examinée avec le plus grand soin par M. Plantamour. Ce chimiste a reconnu que, lorsqu'on introduit de l'acide citrique dans un flacon plein de chlore gazeux, et qu'on l'expose à l'influence du soleil, il se produit un corps huileux d'une odeur pénétrante, dont la densité est de 1,75. Ce corps entre en ébullition vers 200° : sa formule est $C^8Cl^8O^3$. Agité avec de l'eau, il s'hydrate et forme un composé cristallin, qui a pour composition : $C^8Cl^8O^3,3HO$.

M. Plantamour a décrit également plusieurs corps nouveaux qui se forment dans la réaction du chlore sur le citrate de soude.

Lorsqu'on expose du citrate de soude à l'action du chlore et de la lumière directe du soleil, il se forme d'abord du chlorure de sodium, et il se dégage en même temps de l'acide carbonique; bientôt la liqueur se trouble et laisse déposer un corps huileux; il se forme en même temps un bi-citrate de soude qui cristallise.

Le corps huileux paraît être un mélange de chloroforme et d'un autre composé chloré $C^5Cl^4O^2$, qui ne bout qu'à 190°. Ce composé a une odeur qui provoque le larmoiement; sa densité est de 1,66. Il se produit, en outre, dans cette réaction compliquée, un acide ayant pour formule : $C^4H^2O^3,HO$.

Les deux composés $C^8Cl^8O^3$ et $C^5Cl^4O^2$, traités par une dissolution alcoolique de potasse, sont décomposés ; il se forme du chlorure de potassium et un sel de potasse représenté par la formule $KO,C^4Cl^2O^3$.

M. Plantamour a donné à ce dernier acide chloré le nom d'*acide bichloroxalique*.

Action du brome sur les citrates.

M. Cahours a reconnu qu'en faisant agir du brome sur du citrate de potasse en dissolution dans l'eau, il se formait de l'acide carbonique, du bromoforme et une substance solide qu'il a nommée *bromoxaforme*. Le bromoxaforme a pour formule $C^6HBr^5O^4$; il cristallise en beaux prismes fusibles à 75° : la potasse caustique transforme le bromoxaforme en bromoforme, bromure de potassium et oxalate de potasse.

Action de la chaleur sur l'acide citrique.

Acide aconitique, ...	$C^{12}H^6O^{12}$	$= C^{12}H^3O^9,3HO$
Acide citraconique. . . .	$C^{10}H^6O^8$	$= C^{10}H^4O^6,2HO$
Acide itaconique.	$C^{10}H^6O^8$	$= C^{10}H^4O^6,2HO.$

L'acide citrique, soumis à l'action de la chaleur, entre d'abord en fu-

sion dans son eau de cristallisation, perd ensuite deux équivalents d'eau et se transforme en un nouvel acide qu'on a nommé *acide aconitique.* Cette décomposition est représentée par la formule suivante : $C^{12}H^5O^{11}$, $3HO = C^{12}H^6O^{12} + H^2O^2$.

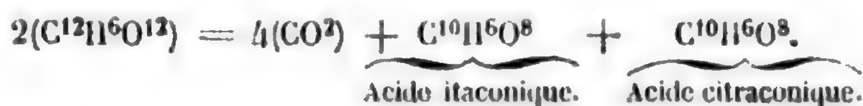
L'acide aconitique, qui se forme dans la distillation de l'acide citrique, a été trouvé dans l'organisation végétale ; on le rencontre dans l'*aconitum napellus.*

Certains citrates, chauffés avec précaution, se transforment aussi en aconitates.

M. Crasso prépare l'acide aconitique en chauffant l'acide citrique dans une cornue de verre jusqu'à ce qu'il se forme des vapeurs blanches, et que ces vapeurs cessent de se manifester.

L'acide aconitique cristallise difficilement sous la forme de mamelons ; il est soluble dans l'alcool et l'éther ; il fond à 140°, et bout à 160. Il se combine avec les bases et forme des sels cristallisables. L'aconitate de chaux est moins soluble à chaud qu'à froid ; il se précipite lorsqu'on fait bouillir sa dissolution, et se redissout lorsque la liqueur se refroidit : on peut se fonder sur cette propriété pour constater la présence de l'acide citrique dans des recherches d'analyse organique immédiate ; il suffit de faire fondre l'acide que l'on se propose d'examiner, de le maintenir pendant quelque temps en fusion, et de le saturer ensuite par la craie. Si la liqueur filtrée se trouble par l'ébullition et s'éclaircit en se refroidissant, on doit présumer que l'acide examiné est de l'acide citrique. Les acides organiques possèdent un si petit nombre de caractères distinctifs, que l'on doit attacher une certaine importance à celui que nous venons d'indiquer : il a du reste servi déjà à constater la présence de l'acide citrique dans des liqueurs où l'on n'avait pas encore annoncé l'existence de cet acide.

Lorsqu'on chauffe l'acide aconitique à 200°, il se dégage de l'acide carbonique, et l'on obtient deux acides pyrogénés isomériques que l'on a nommés *acide itaconique* et *acide citraconique.*



$$2(C^{12}H^6O^{12}) = 4(CO^2) + \underbrace{C^{10}H^6O^8}_{\text{Acide itaconique.}} + \underbrace{C^{10}H^6O^8}_{\text{Acide citraconique.}}$$

Ces acides ont été examinés par MM. Lassaigne, Baup, Robiquet, et Crasso :

L'acide itaconique, qui avait été nommé *pyrocitrique*, cristallise en tables rhomboïdales ; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il entre en fusion à 160°. Il a pour formule $C^{10}H^4O^6,2HO$. Cet acide existe à l'état anhydre.

L'acide citraconique peut être obtenu également à l'état anhydre ; sa composition est alors $C^{10}H^4O^6$: il est très fluide et possède une odeur empyreumatique ; sa saveur est caustique, il distille sans décomposition

à 212°; sa densité à 14° est représentée par 1,247. Exposé à l'air humide, il se combine avec l'eau et forme des aiguilles cristallines.

L'action du brome sur le citraconate neutre de potasse donne un acide liquide, l'acide *bromotriconique* $C^8H^6Br^2O^4$, étudié par M. Cahours; il se produit en outre dans cette réaction un acide solide cristallisé isomère du précédent. L'action du brome sur l'itaconate neutre de potasse donne les mêmes résultats.

Lorsque le citraconate de potasse contient un excès d'alcali, on obtient un produit différent. Il se forme un acide bromé qui ne diffère de l'acide bromotriconique que par C^2H^2 et qui a pour formule $C^6H^4Br^2O^4$; on l'a appelé acide *bromitonique*. Il se forme presque toujours, en outre, dans l'action du brome sur les citraconates et les itaconates alcalins, de l'acétone tribromée $C^6H^3Br^3O^2$.

ACIDE MALIQUE. $C^8H^4O^8,2HO$.

Cet acide fut découvert par Schéele en même temps que l'acide citrique.

L'acide malique se rencontre en abondance dans l'organisation végétale, soit seul, soit combiné aux bases. Il existe dans presque tous les fruits rouges, dans les pommes, dans les prunelles, dans les prunes vertes, dans les groseilles vertes, dans les poires, dans les baies de sureau, dans le sorbier, la pulpe de tamarin, l'épine-vinette, les feuilles de joubarbe, l'ananas, le tabac, l'épinard, la gaude, l'absinthe, etc.

L'acide malique à l'état libre retient deux équivalents d'eau qui peuvent être remplacés par deux équivalents de base; on le considère donc comme un acide bibasique.

On prépare l'acide malique en précipitant les sucs végétaux qui le contiennent, et surtout le suc du sorbier, par de l'acétate de plomb. Le malate de plomb est peu soluble dans l'eau froide; on peut le laver à grande eau et le décomposer ensuite par l'hydrogène sulfuré. Pour obtenir de l'acide malique pur, on doit purifier préalablement le malate de plomb en le faisant dissoudre dans l'eau bouillante. On peut retirer facilement l'acide malique du tabac, comme l'a démontré M. Goupil, qui a extrait de 1 kil. de tabac desséché, 35 à 40 gram. de bimalate d'ammoniaque.

L'acide malique est soluble dans l'eau; il se dépose d'une dissolution sirupeuse, et donne des cristaux confus et déliquescents. Sa saveur est acide et agréable; l'acide nitrique le transforme en acide oxalique.

Malates. Les malates de potasse et de soude cristallisent difficilement.

L'acide malique forme avec l'ammoniaque un sel acide qui cristallise avec une grande facilité, et peut servir à la purification de l'acide ma-

lique. M. Liebig conseille de décomposer le malate de plomb brut par de l'acide sulfurique. Il se forme du sulfate de plomb que l'on sépare par la filtration ; l'acide malique reste dans la liqueur : on partage cette dissolution en deux parties égales ; l'une est saturée complétement par du carbonate d'ammoniaque ; puis on ajoute dans la liqueur l'autre partie qui avait été mise en réserve ; on évapore jusqu'à cristallisation ; il se forme des cristaux de bimalate d'ammoniaque que l'on purifie par cristallisation. Le sel d'ammoniaque est ensuite décomposé par l'acétate de plomb ; il se précipite du malate de plomb qu'on lave à l'eau froide et qu'on décompose par l'acide sulfhydrique ; on obtient ainsi de l'acide malique très pur.

D'après M. Goupil, le bimalate d'ammoniaque cristallise en prismes rhomboïdaux ; l'angle du biseau est de 120° 30′, et les angles de face sont de 137° et 159° 25′.

Le malate acide de chaux existe dans les végétaux ; on l'extrait surtout du suc des baies de sorbier ; on recueille dans ce but le fruit au mois d'août lorsqu'il n'est pas encore mûr ; on l'écrase et on en exprime le jus. La liqueur, saturée par la chaux, est portée à l'ébullition ; elle laisse bientôt déposer du malate de chaux neutre ; on lave ce sel à l'eau froide et on l'introduit dans un mélange bouillant d'une partie d'acide azotique et de dix d'eau ; la liqueur laisse déposer par le refroidissement des cristaux incolores de malate acide de chaux. Ce sel, traité par l'acétate de plomb, donne le malate de plomb qui sert à la préparation de l'acide malique. Une infusion de sumac abandonnée à elle-même pendant quelques semaines laisse déposer, selon M. Kœchlin, une abondante cristallisation de bimalate de chaux.

Le malate de plomb présente la propriété curieuse de passer, du jour au lendemain, avec ou sans le contact de l'eau, de l'état amorphe à l'état cristallin. Ce caractère distingue l'acide malique des autres acides.

Nous donnerons ici la composition des principaux malates :

Bimalate d'ammoniaque.	$AzH^3,HO,C^8H^4O^8,HO$
Malate de barite obtenu par évaporation spontanée.	$(BaO)^2,C^8H^4O^8,4HO$
Malate de barite obtenu dans l'eau bouillante	$(BaO)^2,C^8H^4O^8$
Malate de chaux acide.	$CaO,HO,C^8H^4O^8,6HO$
Malate desséché à 100°	$CaO,HO,C^8H^4C^8,4HO$
Malate desséché à 185°	$CaO,HO,C^8H^4O^8$
Malate de chaux neutre.	$(CaO)^2,C^8H^4O^8$
Malate de magnésie.	$(MgO)^2,C^8H^4O^8,10HO$
Malate de magnésie desséché à 120°. . . .	$(MgO)^2,G^8H^4O^8,2HO$
Malate de plomb cristallisé	$(PbO)^2,C^8H^4O^8,6HO$
Malate de zinc.	$(Zno)^2,C^8H^4O^8,6HO$

Malates de cuivre.	$(CuO)^3,C^8H^4O^8,6HO$ $CuO,HO,C^8H^4O^8,2HO$
Malate d'argent	$(AgO)^2,C^8H^4O^8$.

DISTILLATION DE L'ACIDE MALIQUE, ACIDES MALÉIQUE ET PARAMALÉIQUE.

L'acide malique, chauffé sans précaution, donne les produits ordinaires de la distillation des matières organiques, c'est-à-dire de l'eau, des gaz inflammables, de l'acide acétique, du goudron, etc., et un résidu de charbon; mais lorsqu'on expose l'acide malique à une température convenablement ménagée, il se dédouble, au contraire, d'une manière très simple.

Si on introduit quelques grammes d'acide malique dans une cornue que l'on place dans un bain d'huile, dont on élève la température à environ 200°, l'acide malique se décompose rapidement en eau et en un acide volatil qui passe dans le récipient. On a donné le nom d'*acide maléique* à cet acide. Il a pour composition : $C^8H^2O^6,2HO$, et ne diffère de l'acide malique que par deux équivalents d'eau.

L'acide maléique cristallise en prismes obliques à bases rhombes; sa saveur est nauséabonde et métallique, comme celle de l'acide succinique. Lorsqu'on le distille rapidement, il perd deux équivalents d'eau et se transforme en acide maléique anhydre ($C^8H^2O^6$) qui est volatil et fusible à 176°.

Mais si, au lieu de porter rapidement l'acide maléique à une température capable de le sublimer, on le maintient pendant quelque temps à quelques degrés seulement au-dessus de son point de fusion, c'est-à-dire entre 130 et 140°, on obtient un nouvel acide, découvert par M. Lassaigne, parmi les produits de la distillation de l'acide malique, et trouvé plus tard dans la fumeterre. Cet acide a été nommé *fumarique* ou *paramaléique*.

La transformation de l'acide maléique en acide fumarique n'est accompagnée d'aucun dégagement de gaz ou de vapeurs : c'est une modification isomérique. L'acide fumarique est beaucoup moins soluble que l'acide maléique; il exige environ deux cents parties d'eau pour sa dissolution. Sa saveur est franchement acide, mais faible. Il cristallise en prismes déliés tantôt rhomboïdaux, tantôt hexaédriques. Il forme dans l'acétate de plomb un précipité amorphe qui ne cristallise pas, comme le maléate de plomb.

Mais, de tous les caractères de l'acide paramaléique, le plus sensible est celui qu'il présente avec l'azotate d'argent. Cet acide forme avec l'oxide d'argent un précipité aussi insoluble que le chlorure; l'acide chlorhydrique ne trouble pas la dissolution d'un sel d'argent dans laquelle on a mis un excès de paramaléate de soude.

La transformation de l'acide maléique en acide fumarique permet d'expliquer facilement plusieurs faits qui se rattachent à la distillation de l'acide malique.

A 175°, cet acide donne des quantités à peu près égales d'acide maléique et d'acide fumarique; à 150°, il se change complétement en acide fumarique : à 200°, il ne fournit, pour ainsi dire, que de l'acide maléique.

A 200°, l'acide maléique distille à mesure qu'il se produit et se soustrait à la transformation isomérique par sa volatilité; mais à 150°, température insuffisante pour en déterminer la volatilisation, il subit complétement cette transformation isomérique. A des températures intermédiaires, à 175°, par exemple, la distillation de l'acide maléique marche avec lenteur, et l'on conçoit alors qu'une partie de cet acide puisse subir la modification moléculaire qui le constitue à l'état d'acide fumarique.

L'acide malique, mêlé avec son poids de potasse caustique, se change complétement, vers 150°, en acide fumarique. Le mélange, dissous dans l'eau bouillante et sursaturé par de l'acide azotique, laisse déposer par le refroidissement une abondante cristallisation d'acide fumarique parfaitement pur (Pelouze). Le fumarate alcalin se conserve sans altération alors que le thermomètre plongé dans le bain d'huile marque 290°.

M. Liebig considère l'acide maléique comme un acide bi-basique. Les maléates neutres ont pour formule : $C^8H^2O^6,2HO$.

L'acide fumarique et les fumarates ou paramaléates ont pour formule C^4HO^3,HO et C^4HO^3,MO.

Certains malates peuvent se changer en maléates ou en paramaléates par une température convenablement ménagée.

La *fumaramide* se forme par l'action de l'ammoniaque liquide sur l'éther fumarique; elle est en poudre blanche, insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool (Hagen).

Nous donnerons ici le tableau des principaux fumarates tels qu'ils ont été établis par le travail récent de M. Rieckher.

Fumarate de potasse.	$KO,C^4HO^3,2HO$
— à + 100°	KO,C^4HO^3
Bifumarate de potasse	$KO,(C^4HO^3)^2,HO$
Fumarate de soude.	$NaO,C^4HO^3,3HO$
Fumarate de barite	BaO,C^4HO^3
Fumarate de strontiane.	$SrO,C^4HO^3,3HO$
— à + 200°	SrO,C^4HO^3
Fumarate de chaux.	$CaO,C^4HO^3,3HO$
Fumarate de magnésie.	$MgO,C^4HO^3,4HO$
— à + 100°	$MgO,C^4HO^3,2HO$
Fumarate de magnésie anhydre . . .	MgO,C^4HO^3
Fumarates de zinc.	$ZnO,C^4HO^3,4HO$
	$(ZnO,C^4HO^3)^2,3HO$

Fumarates de plomb.		$PbO,C^4HO^3,3HO$
		$PbO,C^4HO^3,2HO$
		$3PbO,C^4HO^3$
		$3PbO,(C^4HO^3)^2$
Fumarates de cuivre		$CuO,C^4HO^3,3HO$
—	à + 100°	CuO,C^4HO^3,HO
Fumarate de cuivre anhydre		CuO,C^4HO^3
Fumarate d'argent.		AgO,C^4HO^3
Bifumarate d'ammoniaque.		$AzH^3,HO,(C^4HO^3)^2$

L'étude des maléates a été faite par M. Th. Büchner. Voici le tableau des principaux sels qu'il a trouvés.

Maléate neutre de potasse		$(KO)^2,C^8H^2O^6$
Bimaléate de potasse.		$KO,HO,C^8H^2O^6 + HO$
Bimaléate de soude		$NaO,HO,C^8H^2O^6 + 6HO$
—	à + 100°	$NaO,HO,C^8H^2O^6$
Bimaléate d'ammoniaque.		$AzH^3,HO,C^8H^2O^6$
Maléate neutre de barite		$(BaO)^2,C^8H^2O^6,4HO$
—	à + 100°	$(BaO)^2,C^8H^2O^6,2HO$
Bimaléate de barite.		$BaO,HO,C^8H^2O^6,4HO$
—	à + 100°	$BaO,HO,C^8H^2O^6$
Maléate neutre de strontiane.		$(StO)^2,C^8H^2O^6,10HO$
—	à + 100°	$(StO)^2,C^8H^2O^6,2HO$
Bimaléate de strontiane		$StO,HO,C^8H^2O^6,4HO$
—	à + 100°	$StO,HO,C^8H^2O^6$
Maléate de chaux.		$(CaO)^2,C^8H^2O^6,2HO$
—	à + 100°	$(CaO)^2,C^8H^2O^6$
Bimaléate de chaux.		$CaO,HO,C^8H^2O^6,5HO$
—	à + 100°	$CaO,HO,C^8H^2O^6$
Maléate de magnésie.		$(MgO)^2,C^8H^2O^6,8HO$
—	à + 100°	$(MgO)^2,C^8H^2O^6,2HO$
Bimaléate de magnésie.		$MgO,HO,C^8H^2O^6,6HO$
—	à + 100°	$MgO,C^8H^2O^6$
Maléate de zinc		$(ZnO)^2,C^8H^2O^6,4HO$
Maléate de plomb.		$(PbO)^2,C^8H^2O^6,6HO$
—	à + 100°	$(PbO)^2,C^8H^2O^6,2HO$
Maléate de cuivre		$(CuO)^2,C^8H^2O^6,2HO$
—	à + 100°	$(CuO)^2,C^8H^2O^6$
Maléate d'argent.		$(AgO)^2,C^8H^2O^6$
Bimaléate d'argent.		$AgO,HO,C^8H^2O^6$.

ASPARAGINE OU MALAMIDE. $C^4H^4AzO^3$.

Nous placerons à la suite des malates une substance azotée, l'asparagine, qui peut être considérée comme l'amide de l'acide malique (M. Piria).

L'asparagine a été découverte par MM. Vauquelin et Robiquet, et étu-

diée ensuite avec soin par MM. Henry et Plisson. Elle existe dans les pousses d'asperges, le bois de réglisse, la racine de guimauve, la grande consoude, les pommes de terre, etc.

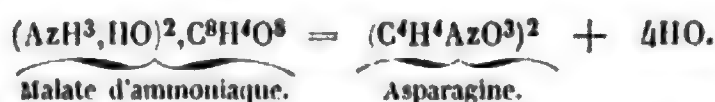
Pour préparer l'asparagine, , il suffit ordinairement d'exprimer le suc des plantes qui contiennent cette substance, et de l'évaporer pour obtenir une cristallisation d'asparagine (Boutron et Pelouze).

L'asparagine est incolore ; elle cristallise en prismes à base rhombe ou raccourcis à six pans. Sa saveur est fraîche et fade. Lorsqu'on la chauffe, elle perd un équivalent d'eau.

Elle est très soluble dans l'eau bouillante et insoluble dans l'alcool absolu, dans l'éther et les huiles essentielles.

L'asparagine se combine avec quelques bases, telles que la potasse et l'oxide de cuivre.

D'après M. Piria, l'acide azotique transforme l'asparagine en acide malique. Ce chimiste a proposé de considérer l'asparagine comme l'amide de l'acide malique. En ajoutant, en effet, deux équivalents d'eau à l'asparagine, on retrouve la composition du malate neutre d'ammoniaque.



$$\underbrace{(AzH^3,HO)^2,C^8H^4O^8}_{\text{Malate d'ammoniaque.}} = \underbrace{(C^4H^4AzO^3)^2}_{\text{Asparagine.}} + 4HO.$$

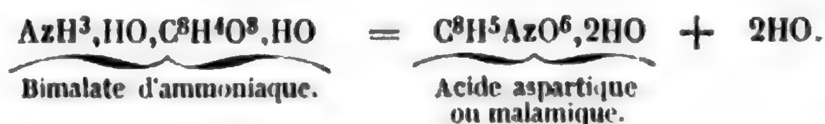
M. Piria a reconnu que lorsqu'on met l'asparagine en présence d'une substance azotée qui existe dans le jus de vesce, elle éprouve une espèce de fermentation et se transforme en succinate d'ammoniaque. D'après M. Dessaignes, l'acide malique et les malates se transforment aussi, dans des circonstances semblables, en acide succinique.

ACIDE ASPARTIQUE OU MALAMIQUE. $C^8H^5AzO^6,2HO$.

L'asparagine, traitée par une dissolution étendue de potasse, dégage en abondance de l'ammoniaque et se change en acide aspartique qui reste combiné à la potasse :

$$2(C^4H^4AzO^3) + 2KO = AzH^3 + 2KO,C^8H^5AzO^6.$$

En ajoutant dans la liqueur un excès d'acide chlorhydrique, on précipite l'acide aspartique. Si l'on considère, avec M. Piria, l'asparagine comme étant de la *malamide*, c'est-à-dire l'amide de l'acide malique, l'acide aspartique correspondrait à l'acide oxamique et dériverait du bimalate d'ammoniaque. L'acide aspartique ne diffère, en effet, du bi-malate d'ammoniaque que par deux équivalents d'eau, et devrait être appelé *acide malamique*.



$$\underbrace{AzH^3,HO,C^8H^4O^8,HO}_{\text{Bimalate d'ammoniaque.}} = \underbrace{C^8H^5AzO^6,2HO}_{\text{Acide aspartique ou malamique.}} + 2HO.$$

Pour que l'asparagine fût définitivement considérée comme l'amide de

l'acide malique, il faudrait la reproduire artificiellement par une des méthodes que l'on applique à la préparation des amides.

L'acide aspartique est soluble dans 128 parties d'eau froide, mais se dissout plus facilement dans l'eau bouillante et se dépose de cette dissolution en cristaux micacés. Il forme des sels qui sont représentés d'une manière générale par la formule $(MO)^2,C^8H^5AzO^6$.

D'après M. Piria, l'acide aspartique éprouve une modification isomérique lorsqu'on le fait bouillir avec l'acide chlorhydrique, devient très soluble dans l'eau et même déliquescent.

ACIDE LACTIQUE. $C^6H^5O^5,HO$.

L'acide lactique a été découvert par Schéele dans le petit lait.

L'acide lactique est abondamment répandu dans l'organisation animale. On le trouve à l'état libre ou combiné, dans les muscles, dans le sang, dans l'urine, dans le lait. MM. Bareswil et Bernard ont constaté récemment sa présence dans le suc gastrique. M. Gobley l'a trouvé dans le jaune d'œuf.

L'acide lactique se rencontre également dans l'organisation végétale; il existe dans presque tous les sucs végétaux que l'on a soumis à la fermentation. Les circonstances qui déterminent la production de l'acide lactique ont été examinées dans un Mémoire publié, il y a quelques années, sur la *fermentation lactique*. Depuis cette époque, on a pu obtenir à volonté des quantités considérables d'acide lactique (Boutron et Fremy).

Avant de décrire les propriétés de l'acide lactique et des lactates, nous examinerons avec détail les phénomènes qui constituent la fermentation lactique.

L'acide lactique que l'on trouve dans l'organisation végétale et animale paraît être le résultat d'une transformation qui s'est opérée sous l'influence d'une sorte de fermentation.

La plupart des substances organiques azotées, telles que la fibrine, l'albumine, la caséine, que l'on abandonne à l'air pendant quelque temps et qui éprouvent un commencement d'altération, se tranforment en *ferments lactiques* et acquièrent la propriété de changer en acide lactique les matières neutres, comme le sucre, la gomme, l'amidon, le ligneux, le sucre de lait, etc. Cette transformation est facile à comprendre; si l'on compare, en effet, la composition des substances neutres que nous venons de nommer avec celle de l'acide lactique, on reconnaît que ces corps sont isomériques avec l'acide lactique, ou n'en diffèrent que par les éléments de l'eau : on peut donc dire que la fermentation lactique est, dans la plupart des cas, une modification isomérique, ou une transformation qui détermine la fixation des éléments de l'eau.

Ces généralités sur la fermentation lactique permettent d'expliquer la formation de l'acide lactique dans les cas les plus importants.

Le lait contient en suspension un corps gras auquel on donne le nom de *beurre*, et, en dissolution, deux corps neutres; l'un ressemble au sucre et a été nommé *sucre de lait;* l'autre est azoté et de nature albumineuse : on l'appelle *caséum.*

Si le lait est préservé du contact de l'air, le caséum ne se transformera pas en ferment lactique, et le lait peut se conserver indéfiniment. Si, au contraire, on expose le lait à l'air, le caséum qu'il contient s'altère et devient un ferment actif qui agit sur le sucre de lait et le transforme en acide lactique. Aussi le lait conservé à l'air pendant quelque temps devient-il très sensiblement acide.

Toutefois le caséum ne transforme pas ainsi en acide lactique tout le sucre de lait contenu dans le lait; la fermentation s'arrête bientôt : lorsque l'acide lactique est en quantité convenable, il détermine la précipitation du caséum; le lait se coagule et le caséum rendu insoluble n'agit plus sur le sucre de lait; si à ce moment on sature l'acide lactique par une base telle que la potasse, la soude ou la chaux, le caséum reprend sa solubilité et agit de nouveau sur le sucre de lait.

En saturant ainsi l'acide lactique à mesure qu'il se forme dans le lait, on transforme en acide lactique non seulement tout le sucre de lait contenu dans le lait, mais encore le sucre de lait qu'on aurait ajouté d'avance.

L'acide lactique que l'on trouve dans l'organisation animale, et surtout dans les liquides de l'estomac, se forme dans des circonstances semblables; ce sont les substances azotées de toute espèce introduites dans l'estomac qui réagissent sur les matières neutres, telles que l'amidon et le sucre, et les transforment en acide lactique. On a aussi constaté que des membranes, exposées pendant un certain temps à l'air, peuvent transformer rapidement les matières neutres en acide lactique (Fremy).

La présence de l'acide lactique dans l'organisation végétale s'explique avec la même facilité; lorsqu'on prend, en effet, de l'orge germée et qu'on l'expose à l'air pendant quelques jours, après l'avoir humectée, les grains deviennent fortement acides et contiennent de l'acide lactique. Dans ce cas, c'est la matière albumineuse du grain qui s'est transformée à l'air en ferment lactique et qui acidifie l'amidon.

L'altération rapide que les betteraves éprouvent souvent dans la fabrication du sucre est due en partie à la fermentation lactique. Les betteraves contiennent, en effet, une matière albumineuse qui se transforme en ferment lactique, lorsque ces racines sont exposées à l'air; ce ferment agit sur le sucre et le change rapidement en acide lactique.

On arrête une fermentation lactique en coagulant le ferment par la chaleur, ou bien en le précipitant par le tannin.

On peut encore s'opposer à la fermentation lactique en préservant du contact de l'air la matière animale qui pourrait se transformer en ferment.

C'est sur ces principes que sont fondés les procédés de conservation des matières animales.

Pour préparer facilement de l'acide lactique, on fait fermenter, à une température de 25 à 30°, un mélange de 2 litres de lait écrémé, de 250 gr. de glucose ou d'amidon et 200 gr. de craie en poudre. Il se forme ainsi de l'acide lactique, qui est toujours saturé par la chaux et qui produit des lactates de chaux. Cette fermentation exige en général 10 à 12 jours. La liqueur évaporée à consistance sirupeuse, laisse déposer, au bout de quelque temps, des cristaux de lactate de chaux que l'on purifie par cristallisation. Le lactate de chaux, décomposé par l'acide oxalique, donne de l'acide lactique pur. On obtient encore facilement du lactate de chaux en abandonnant, au contact du caséum et de la craie, une dissolution aqueuse de sucre de canne ou de glucose. La fermentation lactique s'établit dans la masse et précède la formation de l'acide butyrique (Gélis et Pelouze).

D'après M. Liebig, le liquide exprimé de la choucroûte, et saturé par du carbonate de zinc, donne par l'évaporation du lactate de zinc qui cristallise facilement, et dont on peut ensuite retirer l'acide lactique.

Le jus de betterave, conservé pendant quelques semaines au contact de l'air dans un lieu chaud, subit une altération pendant laquelle le sucre qu'il renferme se change en acide lactique, et sans doute en mannite, car cette dernière substance se forme quelquefois en proportion considérable.

Le suc d'oignon, de carotte, de céleri, de navet, ainsi que celui de toutes les autres plantes sucrées, s'aigrit à l'air en donnant de l'acide lactique.

L'eau *sure* des amidonniers, le levain, la jusée, la bière aigrie, le cidre qui a été conservé à l'air, les fermentations alcooliques dont la marche a été entravée, tous les liquides sucrés qu'on retire des végétaux et qu'on a exposés à l'air, contiennent de l'acide lactique. Les digestions difficiles en développent quelquefois de grandes quantités.

La composition de l'acide lactique est remarquable : cet acide est formé, comme la plupart des substances neutres non azotées, de carbone, d'hydrogène et d'oxigène dans les proportions de l'eau.

L'acide lactique est liquide, incolore, inodore, incristallisable, d'une consistance sirupeuse. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa saveur est franchement acide et agréable ; versé en petite quantité dans le lait, il en détermine, soit à chaud, soit à froid, la coagulation ; aussi le lait caillé naturellement est-il toujours acide.

L'acide lactique dissout facilement le phosphate de chaux : on a cherché à utiliser cette propriété pour dissoudre les calculs de la vessie.

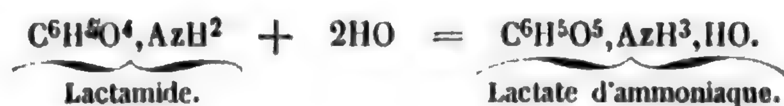
ACIDE LACTIQUE ANHYDRE. — LACTIDE, LACTONE.

L'acide lactique étendu d'eau se concentre par l'ébullition, mais une petite partie de cet acide distille en produisant des fumées blanches très épaisses. Le liquide sirupeux qui provient de cette concentration est l'acide lactique monohydraté $C^6H^5O^5,HO$. Entre 130 et 150°, il perd un équivalent d'eau et se change en acide lactique anhydre $C^6H^5O^5$ (Pelouze). A une température plus élevée, vers 250°, un nouvel équivalent d'eau se sépare encore, et on trouve dans le col de la cornue et dans les récipients un corps neutre, la *lactide* qui a pour formule $C^6H^4O^4$ (J. Gay-Lussac et Pelouze). On purifie facilement cette substance en la comprimant dans du papier à filtre et en la dissolvant dans l'alcool. Elle cristallise par le refroidissement en larges tables rhomboïdales, incolores et transparentes.

L'acide lactique anhydre et la lactide sont insolubles dans l'eau; mais, au contact de ce liquide, ils se changent peu à peu en acide lactique ordinaire. Cette transformation a lieu immédiatement sous l'influence des bases.

La lactide a offert le premier exemple d'une substance neutre, se changeant par une simple hydratation en un acide énergique.

La lactide absorbe le gaz ammoniac sec et forme une substance facilement cristallisable, qui se comporte avec les alcalis et les acides hydratés comme une véritable amide, et à laquelle on a donné le nom de *lactamide* (Pelouze). En absorbant deux équivalents d'eau, la lactamide se change en lactate d'ammoniaque :



$$\underbrace{C^6H^5O^4,AzH^2}_{\text{Lactamide.}} + 2HO = \underbrace{C^6H^5O^5,AzH^3,HO.}_{\text{Lactate d'ammoniaque.}}$$

Lactone. La lactide n'est pas le seul produit de la décomposition de l'acide lactique par la chaleur; elle est accompagnée d'une substance liquide, d'une odeur pénétrante, qui paraît être à l'acide lactique ce qu'est l'acétone à l'acide acétique. Ce liquide, qui a été appelé *lactone*, a pour composition $C^{10}H^8O^4$.

LACTATES.

L'acide lactique forme, avec les bases des sels neutres, des sels bi-basiques et des bi-sels. Les lactates les mieux connus sont neutres et ont pour formule générale: $MO,C^6H^5O^5$.

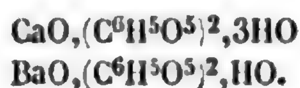
La plupart des lactates sont solubles et cristallisables ; ils perdent leur eau de cristallisation à 100°, à l'exception du lactate de nickel. Lorsqu'on les chauffe légèrement avec de l'acide sulfurique, ils donnent lieu a un

dégagement abondant d'oxide de carbone et à un résidu noir, pulvérulent, dont la nature est mal connue. Cette propriété pourrait être utilisée pour la préparation de l'oxide de carbone; l'acide lactique en fournit à peu près le tiers de son propre poids (Pelouze).

Le *lactate de chaux* $CaO,C^6H^5O^5,5HO$ se dépose d'une dissolution aqueuse ou alcoolique en petits cristaux mamelonnés, d'une grande blancheur. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool bouillants, mais ce dernier liquide n'en dissout à froid que des traces.

Le lactate de chaux se combine avec le chlorure de calcium pour former un sel double qui a pour formule : $CaO,C^6H^5O^5,CaCl,6HO$.

En ajoutant aux lactates de chaux et de barite une quantité d'acide lactique égale à celle qu'ils contiennent, on obtient, d'après MM. Engelhardt et Maddrell, des bi-lactates qui ont pour formules :



$$CaO,(C^6H^5O^5)^2,3HO$$
$$BaO,(C^6H^5O^5)^2,HO.$$

Le lactate de chaux se forme abondamment lorsqu'on abandonne à elle-même, pendant quelques semaines, à une température de 20 à 30°, une dissolution de sucre en présence du caséum et du carbonate de chaux. On emploie ce sel à la préparation de l'acide lactique, en le décomposant par une quantité convenable d'acide oxalique.

Le *lactate de magnésie* $MgO,C^6H^5O^5,3HO$ peut être obtenu directement en unissant la magnésie à l'acide lactique.

Le *lactate de fer*, $FeO,C^6H^5O^5,3HO$, se présente en petits cristaux d'un blanc légèrement verdâtre, dont la dissolution ne se suroxide à l'air qu'avec beaucoup de lenteur. On le prépare en décomposant le lactate de chaux par le sulfate de fer, ou en mêlant du lactate d'ammoniaque avec du protochlorure de fer en présence de l'alcool. On peut aussi l'obtenir en faisant bouillir de l'acide lactique étendu d'eau avec de la limaille de fer.

Le lactate de fer est employé en médecine dans le traitement de la chlorose. Les propriétés thérapeutiques de ce sel ont principalement été étudiées par M. Gélis.

Le *lactate de zinc*, $ZnO,C^6H^5O^5,3HO$, cristallise en aiguilles blanches, assez solubles dans l'eau bouillante, très peu solubles dans l'eau froide et presque insolubles dans l'alcool. Il perd dans le vide ses trois équivalents d'eau.

D'après M. Woehler, on peut obtenir ce sel en abandonnant à la fermentation un mélange de lait, de glucose et de limaille de zinc ; il se dégage de l'hydrogène. On évapore la liqueur jusqu'à ce qu'elle cristallise. Le lactate de zinc ainsi obtenu peut être employé à la préparation de l'acide lactique ; on le traite par la barite, qui précipite l'oxide de zinc

et forme du lactate de barite ; ce sel, décomposé par une quantité convenable d'acide sulfurique, donne de l'acide lactique pur.

Le *lactate de cadmium* $CdO,C^6H^5O^5$ s'obtient en dissolvant du carbonate de cadmium dans l'acide lactique. Il est insoluble dans l'alcool. Lorsqu'il se dépose d'une solution bouillante, il est anhydre.

Le *lactate de cuivre* $CuO,C^6H^5O^5,2HO$ s'obtient en traitant le sulfate de cuivre par le lactate de barite ou en faisant bouillir le carbonate de cuivre avec l'acide lactique. Tantôt on l'obtient en cristaux verts, tantôt en cristaux bleus.

Il se décompose à 210° en prenant feu.

Lorsqu'on prépare le lactate de cuivre par le carbonate de cuivre et l'acide lactique, une partie de l'acide forme avec l'oxide de cuivre des combinaisons basiques parmi lesquelles se trouve un sous-sel qui a pour formule $(CuO)^2,C^6H^5O^5$.

Le *lactate de nickel* $NiO,C^6H^5O^5,3HO$ forme des aiguilles vert-pomme. Il renferme trois équivalents d'eau, dont deux s'en vont à 100° et le troisième à 120°.

Le *lactate de cobalt* a pour formule $CoO,C^6H^5O^5,3HO$.

Le *lactate de protoxide de manganèse* s'obtient en traitant le carbonate de manganèse par l'acide lactique : il a pour formule $MnO,C^6H^5O^5,3HO$.

Le *lactate de protoxide de mercure* $(Hg^2O)^2,C^6H^5O^5,2HO$ s'obtient en mélangeant à chaud le lactate de soude avec le nitrate de protoxide de mercure. Il est rose ou cramoisi.

En faisant bouillir le bi-oxide de mercure avec l'acide lactique, on obtient un sel jaune insoluble dans l'eau et un sel incolore fort soluble. Ce dernier est un sous-sel qui a pour formule $(HgO)^2,C^6H^5O^5$.

Par l'action du protochlorure d'étain sur le lactate de soude, il se forme aussi un sous-sel qui a pour formule $(SnO)^2,C^6H^5O^5$.

Le *lactate d'argent*, $AgO,C^6H^5O^5,2HO$, peut être préparé en faisant bouillir une dissolution d'acide lactique avec du carbonate d'argent. Il est neutre au papier de tournesol, presque cristallisable dans l'alcool froid, mais très soluble dans ce liquide bouillant ; il noircit rapidement à la lumière. Le lactate d'argent perd son eau de cristallisation dans le vide ; il se décompose vers 100°. Sa solution aqueuse devient bleue par l'ébullition et laisse déposer des flocons bruns dont la formation est un indice de la décomposition de ce sel.

PRINCIPES ASTRINGENTS DES VÉGÉTAUX. — TANNINS.

Plusieurs substances végétales, et principalement la noix de galle, l'écorce de chêne, de marronnier d'Inde, d'orme, de saule, les feuilles des arbres, l'enveloppe de plusieurs fruits charnus, les pepins de raisin, le sumac, le cachou, certaines sèves, etc., contiennent des matières as-

tringentes particulières qui paraissent différer entre elles par leur composition et leurs propriétés.

Ces matières sont considérées comme des acides faibles, et on leur a donné le nom générique de *tannins*.

Nous ne décrirons ici que le tannin qui existe dans la noix de galle et dans l'écorce de chêne : c'est le plus important par ses applications ; les autres principes astringents présentent du reste une grande analogie avec le tannin de la noix de galle.

ACIDE TANNIQUE OU TANNIN. $C^{18}H^{5}O^{9},3HO$.

Il serait difficile d'obtenir le tannin pur en le précipitant d'une dissolution aqueuse de noix de galle ou d'écorce de chêne au moyen des réactifs : le tannin retiendrait toujours des matières colorantes et éprouverait, en outre, pendant la précipitation, une altération plus ou moins grande. Pour préparer le tannin pur, on suit un procédé très simple, fondé principalement sur la solubilité du tannin dans l'éther.

On introduit de la noix de galle en poudre dans un appareil à déplacement, qui a été employé pour la première fois par M. Robiquet (pl. 3, fig. 38), et qui se compose d'une allonge en verre AC, placée sur une carafe CD. Pour que la noix de galle reste dans l'allonge, on met au bec de l'allonge un bouchon F que l'on recouvre de coton et qui porte en même temps des rainures qui permettent au liquide de s'écouler lentement. On verse sur la noix de galle de E en G de l'éther du commerce qui contient toujours 10 p. 100. d'eau. Le tannin entre d'abord en dissolution dans l'éther et se trouve précipité ensuite, sous forme de sirop épais, par l'eau que l'éther contient. L'éther et la dissolution sirupeuse du tannin se rendent dans le flacon : la couche sirupeuse, après avoir été lavée plusieurs fois avec de l'éther pur, est évaporée dans le vide ou à une température qui ne doit pas dépasser 100°. Elle laisse du tannin pur ou ne retenant que des traces de substances étrangères.

D'après M. Guibourt, qui a examiné avec soin toutes les particularités que présente le déplacement de l'éther par le tannin, l'éther peut contracter une combinaison avec le tannin; le meilleur dissolvant pour enlever complétement le tannin à la noix de galle, serait un mélange de vingt parties d'éther anhydre et une partie d'esprit de vin contenant 69 centièmes d'alcool absolu.

Lorsqu'on veut préparer le tannin en grand avec économie, on fait macérer la noix de galle pendant vingt-quatre heures dans l'éther aqueux ; on filtre pour séparer l'éther; la dissolution éthérée est évaporée et laisse une quantité considérable de tannin : on a pu retirer ainsi de la noix de galle jusqu'à 66 p. 100 de tannin.

La méthode d'expression ne donne pas du tannin aussi pur que le procédé de déplacement.

L'acide tannique est solide, blanc, sans odeur; sa saveur est fortement astringente; il est soluble dans l'eau et incristallisable; il se dissout dans l'alcool et l'éther; mais l'éther le dissout moins facilement que l'alcool. Sa dissolution aqueuse rougit faiblement la teinture de tournesol, elle décompose les carbonates alcalins avec effervescence. Le tannin en dissolution dans l'eau absorbe facilement l'oxigène de l'air, et se transforme en acide gallique en dégageant de l'acide carbonique. Cette transformation est favorisée par la présence d'une matière animale, et constitue la *fermentation tannique*.

Le tannin pur et sec est inaltérable à l'air; aussi le conserve-t-on toujours en poudre. On ne le fait dissoudre qu'au moment où l'on doit l'employer. Le tannin agit tantôt comme un acide, tantôt comme une base : il se combine avec des acides minéraux, tels que les acides sulfurique, chlorhydrique, phosphorique, arsénique, borique, et produit des composés blancs et insolubles. Il ne précipite pas les acides organiques.

Le tannin forme avec les bases des composés peu solubles; ainsi les dissolutions de potasse, de chaux, de barite, sont précipitées par le tannin; le tannin précipite presque tous les sels qui contiennent des alcalis organiques. Cette propriété est mise à profit pour arrêter, dans quelques cas d'empoisonnement, l'action des alcalis organiques; elle peut aussi servir, d'après M. Henry, à isoler certaines bases végétales; lorsqu'en effet on se propose d'isoler une base organique, on traite sa dissolution par du tannin qui forme avec la base un tannate insoluble; on traite ensuite ce sel par de la chaux, il se forme du tannate de chaux insoluble et la base se trouve à l'état de liberté.

Le tannin qui précipite les dissolutions alcalines est rapidement décomposé, comme l'a reconnu M. Chevreul, lorsqu'on le met en présence d'un excès d'alcali; l'oxigène est absorbé et le tannin se transforme en une matière colorante rouge. Le chlore humide agit sur le tannin et le décompose complétement.

Le tannin en dissolution dans l'eau est entièrement absorbé par une peau animale. Il se forme ainsi une combinaison insoluble de tannin et de substance animale : l'eau ne retient plus de matière astringente, et l'on peut faire ainsi l'analyse d'une dissolution de tannin en pesant la peau avant et après l'absorption.

La peau qui s'est combinée avec le tannin porte le nom de *cuir;* elle est devenue presque imputrescible et imperméable.

Les dissolutions de gélatine sont entièrement précipitées par le tannin et forment un précipité blanc et insoluble.

Le tannin précipite presque toutes les matières animales; il est employé

dans la fabrication des vins blancs, pour coaguler une matière qui a reçu le nom de *glaïadine;* cette substance peut exciter dans les vins blancs la fermentation visqueuse et les faire *tourner au gras.*

Le tannin est employé quelquefois en médecine pour arrêter les hémorrhagies.

Tannates. Les tannates ont été examinés récemment par M. Ph. Buchner, qui a démontré que l'acide tannique pouvait se combiner en un grand nombre de proportions avec les bases.

Les tannates alcalins sont solubles dans une très grande quantité d'eau, et s'altèrent facilement à l'air, sous l'influence d'un excès d'alcali. M. Ph. Buchner a obtenu les tannates de potasse, de soude et d'ammoniaque à l'état cristallin. Les autres tannates sont insolubles.

Le tannin ne précipite ni ne colore les sels de fer au minimum ; mais lorsque le fer passe au maximum, le tannin le précipite en noir.

La précipitation est instantanée lorsqu'on mélange le tannin avec un sel de fer au maximum. Le tannate de peroxide de fer a pour formule : $Fe^2O^3,C^{18}H^5O^9,9HO$.

La coloration du tannin par les sels de fer au maximum sert de base à la teinture en noir.

Pour colorer en noir les tissus, on les fait bouillir avec des matières astringentes, telles que la noix de galle, le sumac, le brou de noix, etc., et avec du sulfate de fer au minimum qui se peroxide par l'ébullition à l'air et produit bientôt du tannate de peroxide de fer qui se fixe sur l'étoffe.

D'après M. Barreswil, le précipité bleu-noir que produit l'acide tannique dans les sels de fer au maximum contient un oxide ferroso-ferrique particulier; le sesqui-oxide de fer se trouve donc réduit en partie par l'acide tannique.

ENCRE.

On prépare l'encre en faisant réagir du tannin ou de la noix de galle sur un sel de fer au maximum; on fait bouillir 1 kilogr. de noix de galle dans 15 litres d'eau ; on filtre la liqueur et on la mélange avec 500 gr. de sulfate de fer et 500 gram. de gomme ; on y ajoute souvent du sucre et du sulfate de cuivre. La liqueur est abandonnée à l'air jusqu'à ce qu'elle ait pris une teinte noire foncée.

La gomme que l'on ajoute dans l'encre est destinée à empêcher que le tannate de peroxide de fer ne se sépare du liquide sous la forme d'un précipité noir.

L'encre n'est pas inaltérable ; le chlore et l'acide oxalique la décolorent facilement ; elle s'altère même spontanément à l'air.

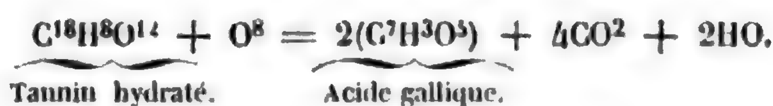
L'instabilité de l'encre a fait chercher depuis longtemps une composition moins altérable que l'encre ordinaire et pouvant servir d'encre de

sûreté. On a résolu jusqu'à un certain point ce problème en composant une encre formée de noir de fumée, tenue en suspension dans une eau gommeuse à laquelle on a ajouté de faibles quantités d'acide chlorhydrique ou de soude.

PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DU TANNIN.

ACIDE GALLIQUE. $C^7HO^3,3HO$.

Une dissolution de tannin, exposée à l'air, se décompose et se transforme en un nouvel acide, qui a été nommé *acide gallique*. Dans cette réaction, l'oxigène de l'air se change en un égal volume d'acide carbonique. La production de l'acide gallique peut être exprimée par la formule suivante :



$$\underbrace{C^{18}H^{8}O^{14}}_{\text{Tannin hydraté.}} + O^8 = \underbrace{2(C^7H^3O^5)}_{\text{Acide gallique.}} + 4CO^2 + 2HO.$$

L'oxidation du tannin pur, au contact de l'air, est toujours assez lente ; elle se détermine, au contraire, rapidement lorsque le tannin est mélangé à une matière azotée en décomposition qui agit comme un véritable ferment : cette décomposition prend alors le nom de *fermentation gallique*.

L'acide gallique peut être préparé par plusieurs procédés. M. Liebig a conseillé de précipiter à froid par de l'acide sulfurique une dissolution de tannin ; on lave le précipité avec de l'acide sulfurique étendu et on le fait bouillir pendant quelques minutes avec un mélange de 1 partie d'acide sulfurique et de 2 parties d'eau ; la liqueur abandonne par le refroidissement des cristaux d'acide gallique que l'on purifie par une nouvelle cristallisation.

L'action de l'air sur le tannin permet d'expliquer la méthode que Schéele a fait connaître pour préparer l'acide gallique. Dans ce procédé, on pulvérise la noix de galle, on l'humecte et on l'expose à l'air pendant quelques mois à une température de 25 à 30° ; la matière animale que contient la noix de galle se décompose bientôt et se transforme en un ferment qui agit sur le tannin pour le changer en acide gallique. Lorsque la masse a perdu sa saveur astringente, on la traite par l'eau bouillante, qui abandonne des cristaux d'acide gallique, qu'on décolore complétement au moyen du charbon animal. On a cru pendant longtemps que l'acide gallique préexistait dans la noix de galle, et que l'exposition des noix de galle à l'air avait pour but de détruire une matière azotée qui s'opposait à la séparation de l'acide gallique. Mais il est bien démontré aujourd'hui que l'acide gallique que l'on retire de la noix de galle n'y préexiste pas et résulte de l'altération du tannin (Pe-

louze). D'après M. Ph. Buchner, la méthode de Schéele donne 8 p. 100 d'acide gallique.

L'acide gallique cristallisé a pour composition $C^7HO^3,3HO$. Il perd un équivalent d'eau lorsqu'on le dessèche à 100°, et deux équivalents, d'après M. Robiquet, lorsqu'on le fait cristalliser dans de l'acide sulfurique concentré. L'acide gallique, maintenu en fusion au-dessus de 200°, se modifie et acquiert la propriété de précipiter la gélatine. L'acide gallique est blanc ; il cristallise en prismes confus qui sont solubles dans 100 parties d'eau froide et 3 parties seulement d'eau bouillante.

L'acide gallique est très soluble dans l'alcool ; l'éther le dissout assez difficilement ; sa dissolution ne précipite pas la gélatine ; un fragment de peau ne l'absorbe pas. Ces deux caractères suffisent pour le distinguer du tannin. L'acide gallique se comporte comme le tannin dans son contact avec les sels de fer. Il ne précipite pas les sels au minimum et forme un précipité bleu noir dans les sels au maximum. Ce précipité, d'après M. Barreswil, serait un gallate ferroso-ferrique. Dans la préparation de l'encre et dans les teintures en noir, l'acide gallique est aussi utile que le tannin.

Une dissolution d'acide gallique réduit certains sels métalliques, comme le perchlorure d'or et l'azotate d'argent.

Gallates. Les principaux gallates ont été décrits et analysés récemment par M. Ph. Buchner. L'acide gallique desséché à 100° a pour formule $C^7HO^3,2HO$. Ces deux équivalents d'eau basique sont quelquefois remplacés par deux équivalents de base. Ainsi lorsqu'on fait bouillir de l'acide gallique avec un excès d'acétate de plomb, il se forme un précipité jaune, cristallin, qui a pour formule $(PbO)^2,C^7HO^3$. Il existe un autre gallate de plomb qui a pour composition PbO,HO,C^7HO^3.

Les gallates de barite, de strontiane et de chaux se colorent en bleu au contact de l'air. L'acide gallique est alors remplacé par un autre acide qui est rouge à l'état isolé.

Les alcalis caustiques ne paraissent pas altérer les gallates en l'absence de l'air ; mais lorsqu'on fait intervenir l'oxigène, la dissolution se colore en brun rougeâtre, et l'acide chlorhydrique en sépare un acide noir, qui a été analysé par M. Buchner.

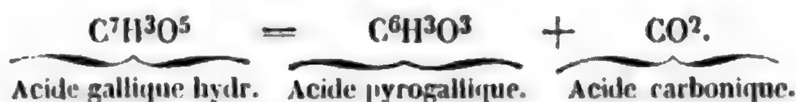
Cet acide, désigné sous les noms d'*acide tanno-mélanique* ou *tanhumique*, a pour formule $C^{14}H^5O^7$,aq.

DISTILLATION DE L'ACIDE GALLIQUE.

ACIDES PYROGALLIQUE ET MÉTAGALLIQUE.

L'acide gallique, exposé à une température de 210 à 215°, se dédouble en acide carbonique pur et en un acide volatil, cristallisable, $C^6H^3O^3$, qu'on

a appelé acide *pyro-gallique*. Cette distillation peut être représentée par l'équation suivante :



On savait, du reste, depuis les anciennes expériences de M. Deyeux, que la noix de galle donnait, par la seule action de la chaleur, un sublimé blanc cristallin d'acide pyrogallique. Cette distillation est même assez facile pour qu'on puisse obtenir des quantités notables d'acide pyrogallique, en distillant soit la noix de galle en poudre, soit l'extrait de noix de galle. L'extrait sec donne plus de la dixième partie de son poids d'acide pyro-gallique, lorsqu'on le chauffe au bain de sable vers 185° dans une marmite de fonte surmontée d'un cône en carton.

L'acide pyro-gallique cristallise tantôt en aiguilles, tantôt en lames blanches, inodores, d'une saveur amère et astringente. Il fond à 115° et bout à 210°. Sa solubilité dans l'eau est beaucoup plus grande que celle de l'acide gallique. Il réduit complétement, même à froid, les sels d'or, de platine et d'argent. Il produit, avec les sels de protoxide de fer, une réaction caractéristique; il ne les précipite pas, comme le font les acides tannique et gallique, mais il les colore en bleu très intense. Lorsque le sel de fer est au maximum ou lorsqu'il s'est en partie peroxidé à l'air, les liqueurs prennent une teinte verdâtre.

Une dissolution d'acide pyro-gallique versée dans du lait de chaux, produit un précipité d'une belle couleur pourpre qui passe rapidement au brun.

L'acide pyro-gallique ne perd pas d'eau en s'unissant avec les bases. M. Berzélius a analysé deux pyro-gallates de plomb qui sont représentés par les formules suivantes : $PbO,C^6H^3O^3$ — $(PbO)^2,C^6H^1O^3$. D'après M. Stenhouse, l'équivalent de l'acide pyro-gallique serait $C^8H^4O^4$.

Cette dernière formule ne change en rien la composition centésimale de l'acide pyrogallique, puisque ($C^8H^4O^4 = 1\,^1/_3\,(C^6H^3O^3)$, mais elle ne s'accorde pas avec la formule des pyrogallates et particulièrement avec celle du pyrogallate de plomb déterminée par M. Berzélius, et plus tard par M. Pelouze.

Acide métagallique. L'acide pyrogallique, porté à une température de 250°, se dédouble en eau et en acide métagallique, selon l'équation $C^6H^3O^3 = HO + C^6H^2O^2$. Cet acide est noir, amorphe, inodore, presque complétement insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis; il est précipité de ces dissolutions en flocons noirs par les acides azotique, chlorhydrique, acétique, etc.

L'acide pyrogallique, maintenu pendant longtemps à une température voisine de son poids de fusion, se décompose en acide métagallique et en eau. On comprend donc qu'en conduisant la distillation de l'acide

gallique avec plus ou moins de rapidité, on obtienne des quantités très différentes d'acide pyrogallique qui peuvent être remplacées par de l'acide métagallique : ces deux acides sont toujours complémentaires l'un de l'autre dans la distillation du tannin ou de l'acide gallique. Nous citerons du reste une expérience qui démontre que l'acide métagallique n'est pas un produit nécessaire de la distillation de l'acide gallique, et qu'il doit, au contraire, sa formation à la décomposition même de l'acide pyrogallique.

Si on laisse tomber une petite quantité d'acide gallique sur du mercure chauffé à 250°, on voit se dégager des fumées blanches d'acide pyrogallique et la surface du mercure n'est pas ternie, parce que dans ce cas l'acide gallique se trouve porté rapidement à une température qui détermine son dédoublement d'une manière très nette en acide carbonique et en acide pyrogallique. Si, au contraire, l'expérience se fait en jetant l'acide gallique sur un corps qui ne l'échauffe que lentement, on obtient des quantités très notables d'acide métagallique (Pelouze).

ACIDE ELLAGIQUE OU BEZOARDIQUE. $C^{14}H^{2}O^{7},3HO$.

La décomposition lente du tannin contenu dans la noix de galle produit quelquefois, indépendamment de l'acide gallique, un acide dont l'existence a été signalée par M. Braconnot et qui a été décrit sous le nom d'*acide ellagique* par M. Chevreul.

L'acide ellagique est une poudre cristalline, d'un gris jaunâtre, sans saveur sensible, à peine soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'alcool, d'où l'éther le précipite. L'acide sulfurique froid le dissout sans l'altérer. Lorsque cette dissolution absorbe l'humidité de l'air, l'acide ellagique se dépose peu à peu en longs prismes minces et presque incolores.

L'acide ellagique a pour formule $C^{14}H^{2}O^{7},3HO$. Deux de ces trois équivalents d'eau peuvent en être éliminés par la chaleur ; l'acide desséché $C^{14}H^{2}O^{7},HO$ correspond aux ellagates qui ont pour formule générale $MO,C^{14}H^{2}O^{7}$.

L'acide ellagique produit avec les sels de fer au maximum un précipité noir bleuâtre semblable à ceux que forment les acides tannique et gallique; une partie de l'oxide se trouve ramenée au minimum.

Les nouvelles recherches de MM. Wœhler et Mercklein sur une espèce de bezoards qui diffèrent, par leur infusibilité et leur cassure terreuse, des bezoards dans lesquels on avait trouvé antérieurement l'acide lithofélique, ont donné un nouvel intérêt à l'histoire de l'acide ellagique. Ces chimistes ont constaté que la plus grande partie de ces bezoards était formée par un acide identique avec l'acide ellagique; comme ces calculs intestinaux se rencontrent chez des animaux qui se nourrissent de

matières végétales contenant de l'acide tannique, il est probable que l'acide ellagique doit son origine à l'acide tannique. Sous la double influence de l'air et des alcalis, l'acide ellagique s'altère, se colore fortement et se transforme en *acide glaucomélanique*. Une réaction prolongée change ce dernier acide en acide carbonique, en acide oxalique, et en un acide noir particulier dont la réaction est fortement acide et qui est déliquescent. Cet acide noir paraît se former directement par l'action oxidante de l'acide ellagique.

TANNIN VERT ET TANNIN GRIS.

Le tannin que l'on retire des quinquinas, du cachou, du café, de la rhubarbe, de la gomme kino, de l'orme, du saule, de plusieurs rumex, de plusieurs fougères, de plusieurs légumineuses, des fleurs d'un grand nombre de labiées, diffère par plusieurs de ses propriétés du tannin qui existe dans la noix de galle : il paraît moins astringent que ce dernier, et au lieu de précipiter en noir les sels de peroxide de fer, il les précipite en vert.

Il existe aussi une autre espèce de tannin que l'on extrait du ratanhia, de l'absinthe, de l'armoise, de la verveine, de l'ortie, etc., qui précipite les sels de fer en gris verdâtre.

Ces corps doivent-ils être considérés comme essentiellement différents du tannin ordinaire, ou comme des mélanges de tannin avec des corps étrangers qui masquent les réactions caractéristiques de l'acide tannique? Cette question ne peut être décidée dans l'état actuel de nos connaissances sur ces composés. L'étude du tannin vert et du tannin gris exige un nouvel examen.

Nous emprunterons aux mémoires publiés par M. Guibourt les principaux caractères du *tannin du cachou*.

M. Berzélius est le premier qui ait étudié la nature chimique du cachou : il en avait extrait un principe astringent qu'il avait nommé *acide mimotannique* ou *tannin* du cachou, et que nous appellerons avec M. Guibourt acide *cachutique*. Ce composé a été étudié successivement par MM. Buchner et Svanberg. Il a pour formule $C^{15}H^{5}O^{5},HO$. Ses combinaisons avec les alcalis exposées à l'air deviennent rouges ou noires. Les combinaisons rouges s'obtiennent par l'action des alcalis carbonatés et contiennent un acide appelé *acide rubinique*, et qui a pour formule $C^{18}H^{6}O^{9}$. La matière noire se forme par l'action des alcalis caustiques et constitue l'*acide japonique* $C^{12}H^{4}O^{4},HO$. On obtient l'acide cachutique en traitant le cachou pulvérisé par l'éther sulfurique, distillant l'éther, lavant le produit avec de l'eau froide, traitant ensuite par l'eau bouillante et renfermant la liqueur filtrée bouillante dans un vase de verre à l'abri du contact de l'air. L'acide cachutique se précipite par le refroidissement

sous forme d'une matière blanche, grenue, cristalline, d'une saveur astringente et ensuite douceâtre ; il est à peine acide, très peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. Il colore en vert la solution de perchlorure de fer, sans y former de précipité. Le tannin contenu dans le quinquina n'est autre que l'acide cachutique, et le *rouge cinchonique* est un produit de son oxidation qui précède la formation de l'acide rubinique. Le *kino* contient un *tannin* qui paraît différer du précédent.

TANNAGE.

Les substances astringentes des végétaux sont employées dans les arts pour rendre les peaux imputrescibles. Après avoir fait l'étude chimique du tannin et de ses dérivés, nous croyons devoir présenter quelques généralités sur des industries importantes qui ont pour base l'action du tannin sur les peaux : nous voulons parler du tannage, du corroyage, du hongroyage, de la mégisserie et de la chamoiserie.

Le tannage est un art qui a pour but de combiner le tannin avec la matière animale qui constitue la peau pour la rendre imperméable, élastique et imputrescible. Le tannin, qui sert en général dans le tannage, existe dans l'écorce de chêne qui porte le nom de *tan*.

Le chêne, dont on enlève l'écorce, est le chêne à crochets (*quercus glomerata*). Cette écorce est réduite en poudre soit sur les lieux-mêmes, au moyen de moulins à pilons mus par l'eau ou le vent, soit dans les tanneries, où on se sert de cylindres qui hachent d'abord l'écorce et de moulins qui la pulvérisent ensuite.

Le sumac (*rhus coriara*, *coriara myrtifolia*) est cultivé en raison du tannin que contiennent ses feuilles : réduites en poudre, elles servent surtout à tanner les peaux destinées à la *maroquinerie*.

Les peaux de bœuf et de buffle sont employées pour la fabrication des cuirs forts : on réserve pour les cuirs mous (*molleterie*) celles de vache, de veau et de cheval.

Le tanneur procède sur des peaux indigènes (peaux vertes) et sur des peaux sèches expédiées du Brésil et de Buenos-Ayres.

Lorsque les peaux vertes ne sont pas employées de suite, on les saupoudre de sel commun en gros cristaux pour les conserver. Les peaux sèches qui ont supporté cette salaison doivent être ramenées à l'état de peaux vertes avant toute opération ultérieure.

Pour opérer la conversion des peaux exotiques en peaux vertes, on les immerge pendant plusieurs jours dans l'eau ; il faut les piétiner, les étirer, quelquefois même les soumettre à l'action d'une espèce de foulon, les plonger dans une eau de chaux faible et les *travailler sur un chevalet*.

Le lavage réitéré des peaux, dans tous les cas, est indispensable pour

leur enlever le sang et les substances étrangères dont elles peuvent être imprégnées.

Les peaux destinées à la molleterie doivent en outre subir l'opération du *pelanage* qui consiste à les passer successivement dans quatre ou cinq *pelains* ou cuves contenant un lait de chaux, en commençant par des pelains presque épuisés (*pelains morts*) pour arriver à un *pelain neuf* rendu plus énergique par une addition récente d'hydrate de chaux.

Le pelanage dure ordinairement trois semaines ou un mois ; on juge qu'il est terminé lorsque les poils se séparent facilement de la peau ; celle-ci est alors placée sur un chevalet, où un ouvrier, armé d'un couteau émoussé, dit *couteau rond*, procède à l'ébourrage. Les peaux ainsi épilées sont plongées dans l'eau où elles attendent les opérations subséquentes.

Placées de nouveau sur le chevalet, on leur enlève, au moyen d'un couteau tranchant à lame circulaire, les portions de chair qui leur sont encore adhérentes ; on rogne les bords de la peau et les lambeaux inutiles. Avec une pierre de grès pareille à celle dont se servent les faucheurs, on adoucit le grain de la fleur en aplatissant les petites protubérances qu'a produites l'épilage, et enfin on nettoie, avec le couteau circulaire, les deux côtés de la peau jusqu'à ce qu'elle soit bien blanche et que l'eau sorte sans aucune impureté.

On reproche à ce procédé, généralement suivi pour la molleterie, l'emploi de la chaux dont on ne peut enlever les dernières portions dans l'acte du tannage ; la chaux se combine avec le tannin et forme un composé qui diminue beaucoup la souplesse du cuir.

Pour remédier à ce grave inconvénient, M. Félix Boudet a proposé de substituer à la chaux la soude décarbonatée par la chaux : M. Boudet emploie, pour 1,000 kil. de peaux vertes, 20 kil. de carbonate de soude, 15 kil. de chaux et 500 litres d'eau. Par ce procédé, qui est employé avec succès dans plusieurs tanneries et notamment dans celle de M. Leroy, tanneur à Saint-Germain, on obtient le gonflement et l'épilage en deux ou trois jours : le travail des peaux au chevalet est beaucoup plus facile, et les autres opérations du tannage s'exécutent plus promptement.

L'ébourrage des peaux destinées à la confection des cuirs forts ne s'effectue pas de la même manière que pour la molleterie ; aux pelains on a substitué l'*échauffe* qui consiste à faire subir aux peaux entassées dans une chambre chauffée entre 20 et 25°, une légère fermentation putride qu'on est souvent obligé de modérer en répandant sur les peaux un peu de sel. Dans plusieurs tanneries on se contente d'échauffer les peaux au moyen de la vapeur.

Au bout de vingt-quatre heures, les peaux sont convenablement disposées pour être épilées par les procédés ordinaires.

A l'ébourrage succède le *gonflement* qui a pour but de disposer les

peaux par l'écartement de leurs pores à être plus facilement perméables à la matière tannante ; c'est au moyen d'une liqueur acide qu'on obtient ce résultat pour les peaux molles.

On a pendant longtemps employé à cet effet de l'orge délayée dans de l'eau qu'on faisait passer à la fermentation acide par l'addition d'un peu de levûre ; mais maintenant on procède à cette opération par la méthode appelée *jusée*, en plongeant les peaux dans du jus de tan aigri, préparé avec de la *tannée*, qui est du tan, ne contenant plus que quelques faibles portions de tannin. On procède d'abord avec du jus peu concentré marquant 4° à l'aréomètre : on porte cette densité jusqu'à 9°, en ajoutant dans les cuves quelques paniers de tannée et même de tan neuf ; lorsque les peaux commencent à prendre la couleur du cuir, on les abandonne pendant quinze jours à elles-mêmes : après ce temps, elles peuvent supporter l'opération du tannage.

Le gonflement des peaux destinées à la confection des cuirs forts ne diffère pas sensiblement de la molleterie ; on fait passer successivement ces peaux dans huit cuves et la liqueur est rendue plus acide par l'addition d'une certaine quantité d'acide sulfurique dans les *passements* qu'on amène ainsi à 10 et 12°. Cette addition abrège le temps du gonflement ; mais lorqu'elle n'est pas faite avec soin, elle nuit à la qualité du cuir.

Les peaux molles gonflées sont portées dans des cuves en maçonnerie enfoncées en terre : on les stratifie avec du tan réduit en poudre ; lorsque la cuve est remplie, on fait arriver une eau de tan en quantité suffisante pour humecter les peaux et le tan, et faciliter la combinaison de la matière animale avec le tannin. Ce contact dure quatre, six ou huit mois, suivant l'épaisseur des peaux ; on ouvre une fois la fosse pendant cette période, on retire les peaux et le tan épuisé, et on replace les peaux avec de nouveau tan, de manière que les cuirs qui étaient au fond de la cuve reviennent à la partie supérieure : les peaux sont alors complétement converties en cuirs qu'on nettoie et qu'on livre à la corroierie.

Le tannage des cuirs ne diffère du précédent que par le temps de leur séjour dans les fosses, qui est de dix-huit mois à deux ans. Pendant ce temps, on les retire plusieurs fois pour les faire changer de place dans la fosse et les mettre en contact avec de nouveau tan.

Les cuirs sortant des fosses sont portés dans des greniers aérés où, après les avoir nettoyés avec des brosses, on les suspend pendant plusieurs jours pour opérer leur dessiccation.

Les cuirs forts ainsi préparés ont une consistance spongieuse qu'il faut faire disparaître pour qu'ils puissent être employés utilement, surtout a la confection des semelles ; on les soumet donc, lorsqu'ils sont secs, à une pression qu'on appelle *martelage*, parce qu'elle s'opère souvent au moyen d'un marteau qu'on fait agir sur le cuir étendu sur des blocs de

pierre ou de marbre. On emploie aussi avec avantage des rouleaux qui pressent sans choc sur le cuir reposant sur des stocs chauffés à la vapeur.

Plusieurs améliorations ont été apportées à l'art du tanneur : elles ont eu surtout pour objet d'abréger le temps du tannage. Ainsi, par un de ces procédés, les peaux épilées et gonflées sont stratifiées avec du tan dans une cuve à double fond ; on les immerge d'eau ou de jusée faible ; tous les jours, on soutire le liquide pour le reporter sur la partie supérieure de la fosse. On renouvelle le tan plusieurs fois par mois, et, au bout de quatre mois, on obtient un cuir qui paraît d'aussi bonne qualité que celui provenant d'un plus long séjour dans les fosses.

Par une autre méthode, on diminue la proportion de tan qu'on remplace par des jus concentrés et on arrive ainsi à un tannage très prompt.

On procède encore en faisant arriver la liqueur tannante d'une certaine hauteur entre deux peaux maintenues par des châssis de manière à exercer sur elles une pression qui force le liquide à les pénétrer lentement et même à suinter sur leur surface extérieure.

Enfin on a imaginé de faire avec deux peaux, qui ont reçu un premier tannage dans une dissolution légère de tan, un sac qu'on suspend et qu'on remplit de dissolution de tan froide ; on recueille la liqueur à mesure qu'elle suinte, et on la renverse dans le sac de manière qu'il soit toujours plein.

Lorsque les peaux commencent à acquérir la fermeté que leur communique le tannage, on élève la température de l'atelier de 20 à 65°, et on la maintient jusqu'à ce que les cuirs aient sur tous les points cette dureté et cette fermeté qui annoncent la fin du tannage. Par ce procédé, on assure qu'on parvient en dix jours à convertir les peaux en cuirs, lorsque par la méthode ancienne il aurait fallu dix mois.

On ne saurait trop applaudir à des tentatives qui doivent avoir pour but, tout en réservant aux cuirs leur qualité, de diminuer le séjour des peaux en fosse, qui est si dispendieux par la mise de fonds qu'elle exige ; mais nous devons faire observer que jusqu'à présent l'expérience semble avoir prouvé que, pour obtenir des cuirs imperméables, il ne faut pas brusquer la combinaison de la gélatine avec le tannin. Des cuirs tannés avec précipitation ont bien à l'œil tous les caractères des cuirs de bonne qualité, mais c'est surtout par l'usage que celle-ci peut être appréciée.

Lorsque Séguin annonça au gouvernement qu'il avait découvert le moyen de réduire à six semaines l'opération du tannage, il présentait, à l'appui de son assertion, des cuirs du plus bel aspect. Cette découverte excita tant d'enthousiasme qu'on confia à son auteur la fabrication et la fourniture des cuirs nécessaires au service des armées, et même la faculté de requérir toutes les matières premières nécessaires à leur confec-

tion. Mais ces fournitures ne tardèrent pas à être l'objet des plaintes les plus vives sur leur mauvaise qualité et sur leur peu de durée, au point qu'il fallut renoncer au tannage proposé par Séguin.

Séguin procédait à l'épilage et au gonflement des peaux au moyen de l'acide sulfurique à $\frac{1}{500}$; il obtenait ainsi des résultats très prompts. Les peaux acquéraient un gonflement qui dépassait de beaucoup celui produit par la jusée; elles étaient donc dans les dispositions les plus favorables pour absorber en très peu de temps le tannin qu'on leur présentait à l'état de dissolution concentrée : mais les cuirs, quelquefois creux, étaient le plus souvent trop durs et cassants.

MAROQUIN.

Nous avons dit que le sumac contenait assez de tannin pour pouvoir être employé utilement dans le tannage. Cette substance sert surtout à la préparation du maroquin. Les peaux de chèvre sont consacrées à cette fabrication. Elles doivent subir les deux opérations préliminaires, l'épilage et le gonflement. Si les peaux retenaient une partie, quelque faible qu'elle fût, de la chaux employée dans ces deux opérations, les matières destinées à colorer les maroquins se trouveraient altérées : tous les soins tendent donc à enlever les dernières traces de chaux, soit par des moyens mécaniques, soit par un *confit* de son dans lequel il se développe des acides lactique et acétique.

Lorsque les peaux ont subi ces préparations, on choisit celles qui sont belles et sans taches et on les destine à la confection du maroquin rouge; les autres subissent des colorations différentes.

Le maroquin rouge est passé à la teinture avant d'être tanné. Les peaux sont d'abord pliées en deux du côté de la chair et cousues en sac pour qu'elles puissent retenir l'air qu'on doit y insuffler. Elles sont passées au mordant d'alun et, si on veut obtenir plus d'éclat, au chlorure d'étain. Lorsqu'on a enlevé l'excès du mordant, on plonge les peaux dans un tonneau qui contient un bain de cochenille, dans lequel on les agite pendant une demi-heure; on renouvelle le bain en agitant encore les tonneaux pendant le même temps. Les peaux se trouvent alors colorées et sont disposées pour le tannage.

Pour effectuer cette opération, on décout une portion du sac et on y introduit le sumac en poudre et la quantité d'air nécessaire pour le gonfler. Le ballon, fermé avec soin à l'aide d'une ficelle, est plongé dans un bain léger de sumac où des ouvriers l'agitent pendant quatre heures. Un second bain plus chargé en sumac, dans lequel on procède de la même manière, suffit pour tanner les peaux en vingt-quatre heures. On les passe ensuite au séchoir. Les maroquins d'une autre couleur sont tannés au moyen d'une pâte de sumac à moitié épuisée dans laquelle on promène

vivement les peaux; on réitère cette opération avec du sumac neuf, et le tannage, comme pour le maroquin rouge, est terminé en vingt-quatre heures. Les peaux reçoivent une façon qui leur enlève la pâte de sumac; on les met à sécher et on les conserve pour les colorer diversement à mesure des besoins. La couleur noire est donnée avec une dissolution d'acétate de fer; le bleu, avec une cuve d'indigo, de chaux et de sulfate de fer ou avec du bleu de Prusse; les autres couleurs sont produites par le bois de campêche, la cochenille, etc.

Les maroquins, après leur teinture, sont comprimés à la presse hydraulique qui leur enlève la plus grande partie de leur humidité. On les façonne ensuite pour faire disparaître les plis; on les corroye, on les lustre et on les lisse au moyen de cylindres en cristal de roche, et on leur donne le grain avec la paumelle en bois et en liége.

CORROYAGE.

Les cuirs mous sont livrés au corroyeur, dont l'art consiste à les lustrer, à leur donner du brillant, de la souplesse par un travail manuel, à maintenir cette souplesse par l'introduction de corps gras entre leurs pores, et à leur donner la couleur noire qui contribue à leur conservation.

Le corroyeur livre cependant à la consommation des cuirs qui n'ont été que façonnés et qu'on appelle *cuirs étirés*. A cet effet, les cuirs humectés sont placés sur une claie à bâtons flexibles, où un ouvrier les piétine avec une chaussure appelée *escarpins* jusqu'à ce que toutes les inégalités aient disparu. Après ce *défonçage*, les cuirs sont portés sur un chevalet pour y être *drayés*. On enlève avec un couteau à deux manches les portions de chair qui adhèrent encore au cuir; on se sert aussi pour le drayage d'un couteau annulaire appelé *lunette*, qui agit sur les cuirs suspendus, mais en enlevant du centre du cuir des portions beaucoup plus minces que ne le fait le couteau à manche. Les cuirs sont encore défoncés de nouveau, puis étendus sur une table où ils sont soumis à l'action d'un instrument en bois dur appelé *paumelle*, bombé en dessous, cannelé; un ouvrier le promène sur toute la surface du cuir pour lui donner le grain qui varie suivant la dimension des cannelures de la paumelle. L'opération à la paumelle est souvent précédée de la mise en noir, qu'on pratique en imprégnant le cuir d'une dissolution de sulfate de fer ou d'une dissolution de fer dans de la bière aigrie ou dans du vin altéré. Lorsque le cuir est à moitié sec, on réitère deux ou trois fois cette opération.

On colore aussi les cuirs avec une liqueur préparée avec de la gomme, du bois d'Inde, de la noix de galle et du sulfate de fer: c'est le *noir des chapeliers*.

Le cuir destiné à être *mis en suif* est présenté du côté de la chair à un

feu clair qui élève la température au point d'empêcher le suif fondu dont on l'imprégne, de se figer des deux côtés, surtout du côté de la chair; il est étendu ensuite sur une table; on le nettoie du côté de la fleur; on l'étire et on le passe à la paumelle.

Cuirs en huile. On imprégne quelquefois les cuirs d'huile de poisson ou encore mieux de *dégras*, dont nous parlerons à l'article *chamoiserie*. Le dégras *nourrit* mieux la peau que l'huile; il lui donne plus de souplesse. On emploie l'huile ou le dégras lorsque le cuir conserve encore quelque humidité: le corps gras remplace peu à peu l'eau à mesure que le cuir sèche. On foule la peau, on la passe de nouveau à l'huile; on la dégraisse du côté de la fleur avec une légère lessive de potasse; on la met en couleur et on la passe à la paumelle.

Lorsqu'on veut conserver au cuir sa couleur naturelle, il faut choisir les plus belles peaux, les lisser avec soin et les colorer avec une infusion de graine d'Avignon et de safran.

Les peaux ne subissent pas toutes l'opération du tannage. On remplace dans ce cas le tannin par des dissolutions salines, comme pour les cuirs hongroyés et mégissés.

Cuir hongroyé. Les peaux destinées au hongroyage ne sont pas épilées; on les tond avec soin; on les imbibe de chlorure d'aluminium provenant de la double décomposition du chlorure de sodium et de l'alun; on les immerge à chaud dans une dissolution de ces sels; on les y piétine; on réitère cette opération; on laisse tremper les cuirs pendant huit jours dans une solution d'alun et on les expose à l'air et au soleil pour les faire blanchir et sécher.

Ce cuir est ensuite mis au suif qu'on applique fondu et chaud. On facilite sa pénétration en maintenant les cuirs dans une étuve et en les suspendant au-dessus d'un brasier de charbon du côté de la chair; les cuirs sont ensuite introduits dans un étendoir pour obtenir le durcissement du suif.

La *mégisserie* opère sur des peaux d'agneaux et de chevreaux épilées et sur celles qui conservent leurs poils.

Pour ébourrer ces peaux, on les enduit du côté de la chair d'une bouillie de chaux et d'orpiment qui fait tomber le poil au bout de vingt-quatre heures. On supprime cette opération lorsque les peaux doivent conserver leur laine. M. F. Boudet pense que l'orpin n'agit qu'en cédant du soufre à la chaux; il a démontré qu'on épile très facilement avec du sulfure de calcium. Les peaux subissent alors le travail du chevalet. Elles sont ensuite plongées dans un bain d'eau et de son appelé *confit*, dans lequel la fermentation ne tarde pas à s'établir et développe de l'acide lactique qui opère le gonflement; les peaux gonflées sont ensuite immergées dans une dissolution chaude d'alun et de sel marin.

Après ces opérations successives, on expose pendant douze à quinze

heures les peaux dans un mélange de farine et de jaunes d'œufs délayés dans la solution précédente. On suspend ensuite pendant douze à quinze jours les peaux dans un séchoir, on les humecte, on les étire, on les laisse sécher ; on les soumet à un travail de rivière pour les nettoyer ; on les travaille au chevalet et avec le *couteau de rivière*, enfin on les effleure.

CHAMOISERIE.

Pour chamoiser les peaux, qui sont de même nature que celles employées dans la mégisserie, on procède aux opérations préliminaires de la mégisserie jusqu'au gonflement. Alors on enduit d'huile de poisson les peaux étendues sur une table ; on les porte dans une auge en bois où elles supportent pendant deux ou trois heures le choc d'un pilon qui force l'huile à les pénétrer ; on les *évente*, c'est-à-dire qu'on les expose à l'air ; on réitère plusieurs fois cette percussion et cet évent en ajoutant à chaque fois une nouvelle portion d'huile ; on porte même les peaux dans une étuve pour faciliter l'introduction de l'huile dans les pores de la peau ; on passe les peaux au chevalet pour enlever l'épiderme ; on les dégraisse avec une lessive tiède de potasse à 2°, et on leur rend leur souplesse en les étirant et en les polissant avec un instrument appelé *polissoir* qui est muni d'un fer qui les ramollit et assouplit la peau sans lui rien enlever.

Enfin la dernière opération de la chamoiserie est le *remaillage :* elle est une des plus délicates, car il s'agit de faire cotonner la peau en arrachant en quelque sorte sa fleur avec un couteau qui ne tranche pas.

Les peaux pénétrées d'huile sont soumises, ainsi que nous l'avons dit, à un léger lessivage qui saponifie l'excès d'huile. Cette eau de savon a été pendant longtemps rejetée comme inutile ; mais depuis plusieurs années on a reconnu qu'elle pouvait être utilement employée pour le corroyage. On fait donc évaporer l'eau de dégraissage jusqu'à expulsion de toute humidité et on obtient ainsi un savon mou appelé *dégras*, qui remplace avec avantage l'huile de poisson dans la corroierie.

Séguin ajoutait vers la fin de l'évaporation, de l'acide sulfurique étendu qui décomposait le savon en laissant dans l'intérieur de la peau des acides gras insolubles.

ACIDE MÉCONIQUE. $C^{14}HO^{11},3HO$.

L'acide méconique est tribasique ; il prend par conséquent trois équivalents de base pour former des sels neutres.

Séguin avait remarqué que les dissolutions d'opium rougissaient en présence des sels de fer au maximum. Sertuerner obtint l'acide méconique en décomposant le méconate de barite par l'acide sulfurique, et

admit que l'acide sublimé était de l'acide méconique pur. M. Robiquet reprit les expériences de Sertuerner et reconnut que l'acide méconique se décomposait par la distillation.

On prépare l'acide méconique en décomposant par un acide énergique les méconates cristallisés.

On le retire ordinairement d'une solution alcoolique d'opium en la traitant par le chlorure de calcium qui précipite l'acide méconique à l'état de méconate de chaux. On purifie le méconate et on extrait ensuite l'acide méconique au moyen de l'acide chlorhydrique étendu.

L'acide méconique cristallise en paillettes blanches, douces au toucher; sa saveur est acide et astringente; il cristallise avec neuf équivalents d'eau et il en perd six avec facilité. Il est peu soluble dans l'eau froide et très soluble dans l'eau bouillante; l'alcool le dissout; il est fortement coloré en rouge par les sels de fer au maximum.

Les méconates de potasse et de chaux peuvent être obtenus parfaitement cristallisés.

Tous les méconates obéissent aux lois qui régissent les sels formés par des acides tribasiques; ils contiennent souvent de l'eau qui joue le rôle de base.

Le méconate de peroxide de fer est remarquable par sa belle coloration rouge.

Nous donnerons ici les formules des principaux méconates:

Méconates de potasse	$(KO)^3,C^{14}HO^{11}$ $(KO)^2,HO,C^{14}HO^{11}$ $KO(HO)^2,C^{14}HO^{11}$.
Méconates de chaux	$CaO,(HO)^2,C^{14}HO^{11},3HO$ $(CaO)^2,HO,C^{14}HO^{11},2HO$.
Méconate de barite.	$(BaO)^2,HO,C^{14}HO^{11}$
Méconate de plomb	$(PbO)^3,C^{14}HO^{11},3HO$.
Méconates d'argent.	$(AgO)^3,C^{14}HO^{11}$ $(AgO)^2,HO,C^{14}HO^{11}$.

Les produits de la décomposition de l'acide méconique ont été examinés par M. Robiquet et par M. Liebig. Lorsqu'on soumet à la distillation de l'acide méconique hydraté, qui peut être représenté par la formule $C^{14}H^4O^{14}$, il se dégage $C^2O^4 + H^2O^2$, c'est-à-dire deux équivalents d'eau et deux d'acide carbonique, il se forme un nouvel acide, l'acide *coménique*, qui a pour formule $C^{12}H^2O^8$.

La transformation de l'acide méconique en acide coménique se produit dans plusieurs circonstances qui ont été parfaitement appréciées par M. Robiquet; il suffit, de faire bouillir une dissolution d'acide méconique pour dégager de l'acide carbonique et produire de l'acide comé-

nique. Les acides concentrés et les alcalis déterminent également cette transformation ; aussi la préparation de l'acide méconique n'est pas sans difficulté : en cherchant à décomposer un méconate, on transforme souvent l'acide méconique en acide coménique.

L'acide coménique est bibasique. Les coménates ont été examinés avec le plus grand soin par M. Stenhouse. Lorsqu'on chauffe à 266° l'acide coménique hydraté, qui a pour formule : $C^{12}H^{4}O^{10}$, il se produit, d'après M. Stenhouse, un acide isomérique avec l'acide coménique que l'on a nommé *acide paracoménique ;* mais tout l'acide coménique ne subit pas cette transformation, une partie se décompose, il se dégage un équivalent d'eau et deux d'acide carbonique. On obtient alors un nouvel acide qui a pour composition $C^{10}H^{3}O^{5},HO$; on l'a nommé *acide pyroméconique.*

L'acide coménique est blanc, cristallisable ; il est monobasique et colore, comme l'acide méconique, les sels de fer au maximum en rouge. Cet acide, avant le travail de M. Robiquet, était considéré comme de l'acide méconique pur.

ACIDE QUINIQUE. $C^{7}H^{4}O^{4},2HO$.

Cet acide, que l'on trouve dans les différentes espèces de quinquinas, paraît y être combiné avec la quinine et la cinchonine.

Pour préparer l'acide quinique, on traite la décoction de quinquina par de la chaux, qui précipite la quinine et la cinchonine. L'acide quinique reste dans la liqueur à l'état de quinate de chaux, que l'on peut faire cristalliser en concentrant les eaux-mères de la préparation de la quinine et les abandonnant à elles-mêmes à une basse température. Le quinate de chaux est décomposé par l'acide sulfurique, et l'acide quinique se trouve ainsi éliminé ; il cristallise par l'évaporation de la liqueur en prismes à bases rhombes.

Cet acide a donné lieu dans ces derniers temps à un mémoire complet de M. Wœhler ; nous donnerons le résumé de cet important travail.

M. Woskresensky avait reconnu le premier qu'en distillant 1 p. d'acide quinique avec 4 p. de peroxide de manganèse et 1 p. d'acide sulfurique, on pouvait obtenir une matière cristalline jaune, à laquelle il avait donné le nom de *quinon*. Le quinon est neutre ; lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion et se sublime ensuite en longues aiguilles ; il se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le chlore lui enlève successivement tout son hydrogène. L'ammoniaque réagit sur le quinon et forme un composé azoté qui aurait pour formule : $C^{24}H^{8}O^{6},(AzH^{2})^{2}$.

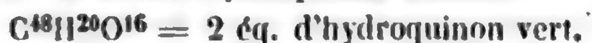
Sous l'influence des acides iodhydrique, tellurhydrique et sulfureux, le quinon se transforme en une nouvelle substance, qui a reçu le nom d'*hydroquinon incolore*, ayant pour composition $C^{24}H^{12}O^{8}$.

L'hydroquinon peut être considéré comme du quinon, plus quatre équi-

valents d'hydrogène. Lorsqu'on enlève deux équivalents d'hydrogène à l'hydroquinon incolore, il se transforme en un des plus beaux corps de la chimie, qui est l'*hydroquinon vert*. Ce corps est cristallin et possède un éclat qui peut être comparé au reflet miroitant des élytres vertes de certains coléoptères ou aux plumes du colibri, et a pour formule $C^{24}H^{10}O^{8}$. Il peut donc être représenté par du quinon, plus deux équivalents d'hydrogène, ou de l'hydroquinon incolore, moins deux équivalents d'hydrogène. On peut aussi le considérer comme une combinaison de quinon avec l'hydroquinon incolore.

$C^{24}H^{8}O^{8}$ = quinon;

$C^{24}H^{12}O^{8}$ = Hydroquinon incolore.


$C^{48}H^{20}O^{16}$ = 2 éq. d'hydroquinon vert.

On obtient l'hydroquinon vert par un procédé fort simple qui consiste à mêler les deux dissolutions de quinon et d'hydroquinon incolore.

L'hydroquinon vert présente quelques unes des propriétés des substances cristallines que nous étudierons en parlant des matières colorantes ; il se dissout dans l'eau chaude qu'il colore en rouge foncé.

L'alcool et l'éther le dissolvent facilement. Il se dépose de ces liqueurs en belles écailles d'un vert métallique.

Lorsqu'on traite l'hydroquinon vert par l'ammoniaque, on observe une absorption rapide d'oxigène de l'air, et il se produit en même temps une matière colorante rouge. L'acide sulfureux transforme immédiatement l'hydroquinon vert en hydroquinon incolore.

Enfin M. Wœhler a obtenu des composés chlorés et sulfurés en traitant le quinon par les acides chlorhydrique ou sulfurique.

Le corps qu'il nomme *chlorure d'hydroquinon* et qu'il obtient en traitant le quinon par l'acide chlorhydrique a pour formule $C^{24}H^{10}O^{8}Cl^{2}$. M. Wœhler considère le quinon et les deux hydroquinons comme étant formés par la combinaison de trois radicaux différents avec la même proportion d'oxigène, il les représente de la manière suivante :

Quinon. . . . . $C^{24}H^{8} + O^{8}$

Hydroquinon vert . . . . $C^{24}H^{10} + O^{8}$

Hydroquinon incolore . . . . . $C^{24}H^{12} + O^{8}$.

Nous donnons ici le tableau des dérivés du quinon, tels qu'ils ont été établis par les recherches de MM Wœhler, Woskresensky et Laurent :

Quinon. . . . . $C^{24}H^{8}O^{8}$. (Laurent.)

ACTION DE LA POTASSE SUR LE QUINON.

Acide quinonique (Woskresensky) . . . $C^{24}H^{6}O^{12},HO$.

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LE QUINON.

Quinonamide (Woskresensky) . . . . . $C^{24}H^{12}Az^{2}O^{6}$.

ACTION DE L'ACIDE SULFUREUX SUR LE QUINON.

Hydroquinon incolore (Wœhler) . . . . $C^{24}H^{12}O^{8}$.

ACTION DU PERCHLORURE DE FER SUR L'HYDROQUINON INCOLORE.

Hydroquinon vert (Wœhler) . . . . . . $C^{24}H^{10}O^{8}$.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR LE QUINON.

Chlorhydroquinon (Wœhler) . . . . . . $C^{24}H^{10}O^{8}Cl^{2}$.

ACTION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ SUR LE QUINON.

Sulfhydroquinon brun (Wœhler) . . . . $C^{24}H^{11}O^{7}S^{4}$.

ACTION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ SUR LE SULFHYDROQUINON BRUN.

Sulfhydroquinon jaune (Wœhler) . . . $C^{24}H^{12}O^{6}S^{5}$.

ACTION DU PERCHLORURE DE FER SUR LE SULFHYDROQUINON JAUNE.

Chlorsulfoquinon brun (Wœhler). . . . $C^{24}H^{8}O^{8}ClS^{4}$.

ACTION DU CHLORE SUR LE CHLORSULFOQUINON BRUN.

Chlorsulfoquinon rouge orange (Wœhler) $C^{24}H^{6}O^{8}ClS^{4}$.

ACTION DU CHLORE SUR LE QUINON.

Chlorquinon (Woskresensky) . . . . . . $C^{24}H^{2}O^{8}Cl^{6}$.
Chloranile (quinon perchloré). . . . . . $C^{24}Cl^{8}O^{8}$.

ACIDE CHÉLIDONIQUE. $C^{14}H^{2}O^{10},3HO$.

L'acide chélidonique découvert par Probst a été étudié récemment par M. Lerch. Il est accompagné dans la grande chélidoine de l'acide malique et d'un autre acide qui paraît être l'acide citrique Il est soluble dans l'eau froide et mieux dans l'eau bouillante, s'effleurit à la température ordinaire. On l'obtient en coagulant le suc de la grande chélidoine, le filtrant, le traitant par de l'acide azotique faible, précipitant par l'acétate de plomb et ajoutant de l'hydrogène sulfuré qui sépare le plomb ; on a alors un chélidonate acide de chaux, que l'on sature par de la craie. On traite le chélidonate ainsi obtenu par l'acide azotique qui sépare l'acide chélidonique. L'acide chélidonique est tribasique.

PECTOSE. — PECTINE. — ACIDE PECTIQUE.

GELÉES VÉGÉTALES (1).

Les chimistes se sont occupés, dans ces dernières années, de déterminer la composition exacte d'un grand nombre de substances organiques, et d'examiner les dédoublements qu'elles éprouvent sous l'influence de

(1) Frémy, Recherches sur l'acide pectique et sur la maturation des fruits *Annales de Chimie et de Physique*.

quelques réactifs ; mais la plupart des questions si intéressantes de chimie appliquée à la physiologie végétale ont été laissées dans un abandon presque complet. Aussi les phénomènes que nous réalisons dans nos laboratoires ne présentent-ils que des rapports assez éloignés avec ceux qui se produisent dans les végétaux.

Il serait important cependant d'appliquer à la physiologie végétale les procédés d'analyse et d'observation que possède aujourd'hui la chimie, et de rechercher si les agents naturels qui déterminent des modifications si variées dans les végétaux peuvent être comparés aux réactifs que les chimistes emploient pour modifier les substances organiques.

L'étude de la maturation des fruits se prête parfaitement à ce genre de recherches ; l'expérience a démontré en effet qu'il était possible de suivre, au moyen de l'analyse, les changements qu'éprouve un fruit pendant sa maturation, et de préciser sous quelles influences ils s'opèrent.

Les différents corps que l'on peut extraire de la pulpe des fruits ont reçu la dénomination générale de *corps gélatineux des végétaux*.

L'état gélatineux est, en effet, une des propriétés caractéristiques des corps qui vont être décrits ; ils paraissent être destinés à retenir, dans la pulpe des fruits, une quantité d'eau considérable qui favorise leur développement : aussi faut-il renoncer à trouver, dans l'ensemble de leurs propriétés, quelques uns des caractères qui fixent ordinairement l'attention des chimistes. Ils sont incristallisables ; leur purification est toujours difficile ; les réactifs énergiques, tels que le chlore, l'acide sulfurique, l'acide azotique, etc., ne leur font éprouver aucune transformation nette ; ils paraissent tenir le milieu entre les principes immédiats bien définis et les substances organisées. C'est cet état intermédiaire qui donne à leur étude un grand intérêt : on connaît les propriétés de presque tous les corps cristallisés ; mais les caractères des corps incristallisables qui touchent à l'organisation n'ont été examinés que d'une manière superficielle : la difficulté que présente leur étude l'a fait en quelque sorte abandonner.

PECTOSE.

On a désigné sous le nom de *pectose* une substance insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, qui accompagne presque constamment la cellulose dans le tissu des végétaux.

La pectose existe principalement dans les pulpes de fruits verts et de certaines racines, telles que les carottes, les navets.

Cette substance, étant entièrement insoluble dans l'eau et altérable par un grand nombre de réactifs, n'a pu être séparée de la cellulose. Elle présente la propriété caractéristique de se transformer, sous l'influence simultanée des acides et de la chaleur, en un corps soluble dans l'eau, qui

est la *pectine*. L'acide acétique est peut-être le seul acide énergique qui n'exerce pas d'action sensible sur la pectose.

Avant d'admettre dans les végétaux l'existence d'un principe immédiat nouveau, la pectose, on devait s'assurer que ce corps n'était pas une combinaison insoluble de pectine avec la chaux ou avec le phosphate calcaire; les expériences suivantes ne laissent aucun doute à cet égard :

1° On a reconnu que, dans aucun cas, la pectine ne pouvait former de composé insoluble avec la chaux ou les sels calcaires, sans éprouver une modification complète;

2° On a mis des pulpes de fruits et de racines en digestion pendant plusieurs jours avec de l'acide chlorhydrique concentré : si la pectine eût préexisté dans les pulpes à l'état de sel insoluble, elle eût été isolée par l'acide chlorhydrique, et se serait trouvée dans la liqueur; on s'est assuré, en effet, que toute combinaison de pectine avec les bases était décomposée instantanément et à froid par les acides : or, après avoir laissé le contact des pulpes et de l'eau acide se prolonger pendant longtemps, on n'a retrouvé dans la liqueur que des traces insignifiantes de pectine; tandis qu'une ébullition de quelques instants avec une eau légèrement acide a suffi pour transformer en pectine la pectose qui n'avait pas été altérée par l'acide chlorhydrique froid et concentré.

On doit donc admettre l'existence d'un principe immédiat insoluble existant dans le tissu des végétaux, et pouvant se changer en pectine par l'action des acides. Du reste, l'existence de la pectose peut expliquer quelques propriétés qui appartiennent à la pulpe des fruits ou des racines : c'est la pectose qui, en se combinant à la chaux contenue à l'état de sel dans certaines eaux, durcit les racines pendant leur cuisson; c'est elle encore qui donne aux fruits verts leur dureté, et qui se change en pectine pendant la cuisson ou la maturation des fruits.

La pectose ne peut être confondue avec la substance qui constitue les cellules végétales : il suffit d'une ébullition de quelques secondes pour changer en pectine toute la pectose contenue dans les pulpes de racines ou de fruits, tandis que la cellulose, comme l'avait parfaitement établi M. Payen, ne donne pas de traces de pectine par l'action des acides. On ne peut donc pas supposer, comme on l'a avancé récemment, qu'une cellule végétale est formée par une substance solide qui se trouve à différents états d'agrégation; et que la partie externe ayant la même composition que la partie interne peut, à la longue, se transformer en pectine sous l'influence des acides.

PECTINE. $C^{64}H^{48}O^{64}$.

La pectine, dont on doit la découverte à M. Braconnot, ne se trouve toute formée que dans les fruits qui sont dans un état de maturation avancée. Elle prend naissance quand les fruits sont soumis à l'influence

de la chaleur ; sa formation est due alors à l'action des acides citrique et malique qui, en réagissant sur la pectose, la transforment en pectine. Pour s'en assurer, il suffit d'exprimer la pulpe d'une pomme verte et d'en extraire le jus : le liquide que l'on retire ne contient pas de traces de pectine ; mais si on le fait bouillir pendant quelques instants avec les pulpes du fruit, on voit bientôt la pectine apparaître, et donner à la liqueur une viscosité qui caractérise le jus de presque tous les fruits cuits.

La pectine peut encore se former par l'ébullition des pulpes de carottes ou de navets avec une liqueur faiblement acidulée.

Pour préparer la pectine pure, on doit avoir recours au procédé suivant :

Au lieu de produire artificiellement la pectine par l'action d'un acide sur la pectose, on la retire des fruits mûrs ; sa purification est alors plus facile. On exprime à froid les pulpes de poires très mûres, on filtre ce jus, on précipite la chaux qui s'y trouve au moyen de l'acide oxalique ; la matière albumineuse est également précipitée par une dissolution concentrée de tannin. La liqueur est traitée par l'alcool ; la pectine se précipite en longs filaments gélatineux : elle est lavée à l'alcool, dissoute à froid dans l'eau, et précipitée de nouveau par l'alcool. Cette opération est répétée trois ou quatre fois, jusqu'à ce que les réactifs n'indiquent plus dans la liqueur la présence du sucre ou des acides organiques.

La pectine est blanche, soluble dans l'eau, incristallisable, précipitable par l'alcool en gelée lorsque sa dissolution est étendue, et en longs filaments quand la liqueur est concentrée ; elle est neutre aux réactifs colorés. Si elle est pure, elle ne doit pas être précipitée par l'acétate neutre de plomb ; elle ne présente ce caractère que lorsqu'elle a été obtenue à froid : ordinairement elle est mélangée à une certaine quantité de *parapectine*, et précipite l'acétate de plomb neutre. Le sous-acétate de plomb forme, dans sa dissolution, un précipité abondant : elle n'exerce aucune action rotatoire sur la lumière polarisée.

Les alcalis ou les bases alcalines terreuses la transforment instantanément en pectates : ces sels, traités par les acides, donnent de l'acide pectique insoluble.

La pectine peut, sous l'influence d'un ferment particulier qui a été nommé *pectase*, se changer en un acide gélatineux qui sera décrit plus loin sous le nom d'*acide pectosique*. Les acides la transforment en *acide métapectique*.

Action de l'eau sur la pectine.

Parapectine. Si l'on fait bouillir pendant quelques heures une dissolution aqueuse de pectine, celle-ci perd en partie son aspect gommeux, et se transforme en une nouvelle substance qui est la *parapectine*.

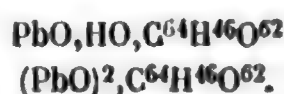
La parapectine est neutre aux réactifs colorés, très soluble dans l'eau

et incristallisable, insoluble dans l'alcool qui la précipite en gelée transparente ; elle se transforme en pectates par l'action des bases solubles, et présente la plus grande analogie avec la pectine. Toutefois elle possède un caractère qui suffit pour la distinguer de cette dernière substance ; elle précipite l'acétate neutre de plomb, tandis que la pectine ne trouble pas ce réactif. Les chimistes qui se sont occupés de la pectine ont presque toujours opéré sur des mélanges de pectine et de parapectine.

La parapectine prend naissance dans l'action de l'eau bouillante sur la pectine, et se trouve toujours en certaines proportions dans la pectine préparée à chaud.

Lorsque la parapectine est desséchée à l'étuve à 100°, elle présente exactement la même composition que la pectine, et peut être représentée par la formule $C^{64}H^{48}O^{64}$. Mais elle perd une certaine quantité d'eau quand on la dessèche à 140°, et devient alors $C^{64}H^{46}O^{62}$.

La parapectine se combine avec l'oxide de plomb et forme deux sels qui ont pour formule :



$$PbO,HO,C^{64}H^{46}O^{62}$$
$$(PbO)^2,C^{64}H^{46}O^{62}.$$

Action des acides étendus sur la parapectine

Métapectine. La parapectine, mise en ébullition avec un acide étendu, s'altère assez rapidement et se transforme en un nouveau corps qui a été nommé *métapectine*.

La métapectine, qui pourrait être appelée avec raison *acide métapectinique*, présente des caractères acides tranchés et rougit sensiblement la teinture de tournesol. Elle est soluble dans l'eau, incristallisable, insoluble dans l'alcool comme les corps précédents ; elle se transforme, comme eux, en pectates par l'action des bases. Son caractère distinctif est de précipiter le chlorure de barium, tandis que la pectine et la parapectine ne sont pas précipitées par ce réactif.

La métapectine, desséchée à 100°, est isomérique avec la pectine et la parapectine ; elle est représentée par la formule $C^{64}H^{48}O^{64}$. Quand on la dessèche à 140°, elle perd, comme la parapectine, deux équivalents d'eau et devient $C^{64}H^{46}O^{62}$.

La métapectine se combine avec les bases et forme des sels qui sont isomériques avec les parapectinates.

La métapectine peut se combiner aux acides pour former des composés doubles solubles dans l'eau et précipitables par l'alcool.

La combinaison de métapectine et d'acide chlorhydrique s'obtient en faisant bouillir la métapectine avec de l'acide chlorhydrique étendu, et en précipitant la liqueur par l'alcool ; elle est acide aux réactifs colorés ; elle précipite le chlorure de barium et l'azotate d'argent.

L'acide sulfurique et l'acide oxalique peuvent aussi s'unir à la métapectine et former des composés solubles et gélatineux, qui ressemblent aux précédents.

Les trois corps qui viennent d'être décrits, constituent la première classe de corps gélatineux ; ils sont, comme on le voit, solubles dans l'eau, gommeux, précipitables par l'alcool, et possèdent chacun des propriétés distinctives bien tranchées. Le premier est neutre, et ne précipite pas l'acétate neutre de plomb ; le second est encore neutre et forme dans l'acétate neutre de plomb un précipité abondant ; le troisième, qui est acide au tournesol, précipite le chlorure de barium.

Fermentation pectique.

Pectase. Avant de poursuivre l'examen des corps gélatineux, il est utile de présenter ici les caractères d'une modification qu'éprouvent ces corps lorsqu'on les soumet à l'influence d'un ferment particulier : cette modification a été désignée sous le nom de *fermentation pectique.*

On sait que le même fruit contient ordinairement le principe immédiat et le ferment qui peut déterminer les modifications de ce principe immédiat. C'est ainsi que, dans le raisin, le ferment se trouve à côté du sucre ; dans les amandes amères, la synaptase accompagne l'amygdaline ; dans l'orge germée, la diastase est voisine de l'amidon.

On a trouvé, dans tous les tissus qui contiennent la pectose, un corps exerçant une action toute spéciale sur la pectine, et comparable en tous points à la diastase, à la synaptase, etc. ; on lui a donné le nom de *pectase.*

La pectase est le ferment des substances gélatineuses ; on peut l'obtenir en précipitant par l'alcool du jus de carottes nouvelles. Après cette précipitation, la pectase, qui d'abord était soluble, devient insoluble dans l'eau, sans perdre cependant son action sur les substances gélatineuses.

La pectase, introduite dans une dissolution de pectine, jouit de la propriété remarquable de transformer en peu de temps la pectine en un corps gélatineux et insoluble dans l'eau froide. C'est cette réaction qui constitue la fermentation pectique ; elle n'est accompagnée d'aucun dégagement de gaz, et peut s'opérer à l'abri de l'air ; on s'est assuré qu'une dissolution de pectine mélangée à de la pectase devenait promptement gélatineuse quand on l'introduisait à la partie supérieure d'une éprouvette remplie de mercure. La fermentation pectique se détermine principalement, comme toutes les fermentations, à la température de 30°.

La pectase est incristallisable ; abandonnée dans l'eau pendant deux ou trois jours, elle se décompose rapidement, se couvre de moisissures, et n'agit plus alors comme ferment pectique. Une ébullition prolongée paralyse aussi son action sur la pectine ; elle existe dans l'organisation végétale sous deux états différents : elle peut être soluble et insoluble.

Les racines telles que les carottes, les betteraves, contiennent de la pectase soluble; leur suc, en effet, produit la fermentation pectique, tandis que les sucs de pommes ou d'autres fruits acides n'agissent pas sur la pectine. La pectase se trouve dans ces fruits à l'état insoluble et accompagne la partie insoluble des pulpes; en mettant des pulpes de pommes vertes dans une dissolution de pectine, on voit cette dissolution devenir en peu de temps gélatineuse : il s'est formé alors deux acides gélatineux insolubles dans l'eau froide, qui sont les acides pectosique et pectique.

On transforme la pectase soluble en pectase insoluble, par une coagulation au moyen de l'alcool : c'est ce que démontre l'expérience suivante : On a précipité par l'alcool un suc de carottes dans lequel la présence et l'efficacité de la pectase avaient été constatées par une expérience préalable ; le précipité a été repris par l'eau et séparé au moyen de la filtration : la liqueur filtrée s'est trouvée sans action sur la pectine, tandis que le précipité produisait, au bout de quelque temps, la fermentation pectique.

Si l'on considère les différents phénomènes qui accompagnent la fermentation pectique, on reconnaît que cette fermentation présente la plus grande analogie avec la *fermentation lactique*. En effet, la fermentation pectique se produit, comme la fermentation lactique, à l'abri de l'air, sans dégagement de gaz; les substances qu'elle forme sont acides et ne diffèrent du corps qui a été soumis à l'influence du ferment que par une certaine quantité d'eau et par leur capacité de saturation.

ACIDE PECTOSIQUE. $C^{32}H^{21}O^{29},2HO$.

Cet acide s'obtient d'abord en introduisant de la pectase dans une dissolution de pectine : c'est lui qui prend naissance en premier lieu, et qui rend l'eau gélatineuse.

L'acide pectosique se forme encore par l'action des dissolutions étendues et froides de potasse, de soude, d'ammoniaque, de carbonates alcalins, sur la pectine; il se produit, dans ce cas, des pectosates qui donnent de l'acide pectosique quand on les traite par des acides.

L'acide pectosique est gélatineux, à peine soluble dans l'eau froide; il devient complétement insoluble en présence des acides; il se dissout dans l'eau bouillante : cette dissolution se prend en gelée par le refroidissement.

L'acide pectosique se transforme rapidement en acide pectique par l'action de l'eau bouillante, de la pectase ou des alcalis employés en excès.

Les pectosates sont gélatineux et incristallisables, et ont pour formule générale : $(MO)^2,C^{32}H^{21}O^{29}$.

ACIDE PECTIQUE. $C^{32}H^{20}O^{28},2HO$.

L'insolubilité de l'acide pectique dans l'eau, son aspect gélatineux, sa préparation facile ont dû fixer depuis longtemps l'attention des chimistes sur ce corps singulier; aussi l'acide pectique a été pendant longtemps le seul terme de la série des corps gélatineux dont l'étude ait été faite avec quelque soin.

L'acide pectique fut découvert par M. Braconnot. Il prend naissance dans l'action de la pectase sur la pectine; si l'on abandonne, en effet, pendant quelque temps, à la température de 30°, une dissolution de pectine tenant en suspension de la pectase, la pectine se transforme d'abord en acide pectosique, puis en acide pectique. Les dissolutions étendues de potasse, de soude, de carbonates alcalins d'ammoniaque, les eaux de chaux, de barite, de strontiane, changent presque instantanément la pectine en pectates. On retire l'acide pectique de ses différents sels en soumettant les pectates à l'action des acides.

On prépare généralement l'acide pectique en faisant bouillir des pulpes de racines avec des dissolutions étendues de carbonates alcalins ; dans ce cas, c'est la pectose contenue à l'état insoluble dans les pulpes qui se transforme en pectates sous l'influence des carbonates alcalins. Le pectate alcalin reste en dissolution dans l'eau ; on le précipite par du chlorure de calcium ; il forme du pectate de chaux, qui est lavé à grand eau ; ce sel est ensuite traité par de l'acide chlorhydrique, qui dissout la chaux et laisse l'acide pectique qui doit être lavé à l'eau distillée.

L'acide pectique est insoluble dans l'eau froide et à peine soluble dans l'eau bouillante; mais si l'on fait bouillir pendant un certain temps de l'eau qui tient en suspension de l'acide pectique, en ayant soin de renouveler l'eau à mesure qu'elle s'évapore, l'acide pectique disparaît complétement et se transforme en un nouvel acide soluble dans l'eau et déliquescent.

L'acide azotique attaque facilement l'acide pectique et le transforme en acide oxalique et en acide mucique, comme l'a reconnu M. Braconnot. Les alcalis en excès décomposent très rapidement l'acide pectique et le changent en un acide très soluble qui est l'*acide métapectique.*

Cette action des alcalis sur l'acide pectique explique les difficultés que présente la préparation de cet acide. Il arrive souvent qu'après avoir fait bouillir des pulpes de carottes avec du carbonate de soude, on obtient une liqueur qui ne contient pas de traces d'acide pectique ; c'est que dans ce cas on a employé un trop grand excès de carbonate alcalin qui a transformé l'acide pectique en acide métapectique soluble dans l'eau. Cette modification de l'acide pectiqne est toujours annoncée par une coloration brune que prend la liqueur.

Les pectates alcalins sont solubles dans l'eau et incristallisables ; ils jouissent de la propriété de faire prendre l'eau en gelée. Les autres pectates sont insolubles. Les pectates neutres sont représentés d'une manière générale par la formule $(MO)^2,C^{32}H^{20}O^{28}$.

L'acide pectique présente la propriété singulière de se dissoudre dans un grand nombre de sels alcalins et forme de véritables sels doubles. Leur réaction est toujours très sensiblement acide ; ils peuvent se dissoudre dans l'eau bouillante, et former, par le refroidissement, une gelée consistante.

ACIDE PARAPECTIQUE. $C^{24}H^{15}O^{21},2HO$.

On a donné le nom d'*acide parapectique* à un premier acide soluble dans l'eau, qui prend naissance dans l'action de l'eau bouillante sur l'acide pectique.

On obtient l'acide parapectique en combinaison avec les bases, en soumettant pendant longtemps les pectates à l'action d'une température de 150°, ou mieux, en maintenant pendant quelques heures des pectates dans l'eau bouillante. Les pectates insolubles peuvent eux-mêmes se transformer en parapectates sous l'influence de la chaleur.

L'acide parapectique est incristallisable ; sa réaction est franchement acide : il forme des sels solubles avec la potasse, la soude et l'ammoniaque ; il est précipité de sa dissolution par un excès d'eau de barite.

Les parapectates sont représentés par la formule $(MO)^2,C^{24}H^{15}O^{21}$.

ACIDE MÉTAPECTIQUE. $C^8H^5O^7,2HO$.

L'acide métapectique prend naissance dans les circonstances suivantes :

1° Lorsqu'une dissolution de pectine est abandonnée à elle-même pendant plusieurs jours, elle devient fortement acide et perd la propriété de précipiter par l'alcool : elle contient alors de l'acide métapectique ; cette transformation est plus rapide lorsque la pectine est mise en présence de la pectose ;

2° Lorsque la pectine est soumise à l'action des acides énergiques, elle se change en acide métapectique : ainsi l'acide chlorhydrique étendu transforme en quelques minutes, sous l'influence de l'ébullition, la pectine en acide métapectique ;

3° Lorsque la pectine est traitée par un excès de potasse ou de soude, il se forme un métapectate alcalin. Les acides pectosique et pectique peuvent aussi se changer en métapectates sous l'influence des bases ; mais cette transformation est plus lente que celle de la pectine ;

4° L'acide pectique, abandonné dans l'eau pendant deux ou trois mois, se dissout complétement, ou du moins ne laisse pour résidu que la substance albumineuse qu'il retient presque toujours ; il se change, dans ce

cas, en acide métapectique. Cette modification peut s'opérer en trente-six heures, lorsqu'on fait intervenir l'action de la chaleur ou celle des acides étendus ;

5° L'acide parapectique en dissolution dans l'eau se change rapidement en acide métapectique.

L'acide métapectique est soluble dans l'eau, incristallisable, et forme avec toutes les bases des sels solubles ; il ne précipite ni l'acétate neutre de plomb, ni les eaux de chaux et de barite ; ses sels se colorent en jaune sous l'influence d'un excès de base. L'acide métapectique précipite le sous-acétate de plomb.

Les deux acides parapectique et métapectique jouissent de la propriété de décomposer, à l'aide de l'ébullition, le tartrate double de potasse et de cuivre.

Les métapectates sont représentés par la formule $(MO)^2,C^8H^5O^7$.

ACIDE PYROPECTIQUE. $C^{14}H^9O^9$.

Si l'on soumet à l'action d'une température de 200° la pectine ou l'un de ses dérivés, tels que l'acide pectique ou les acides parapectique et métapectique, il se dégage de l'eau et de l'acide carbonique, et il se produit un acide pyrogéné noir, qui a été nommé *acide pyropectique :* cet acide est insoluble dans l'eau ; il se dissout dans les liqueurs alcalines, et forme des sels colorés en brun qui sont incristallisables.

En rapprochant la composition de l'acide pyropectique de celle de l'acide métapectique anhydre, on voit que ces deux corps diffèrent l'un de l'autre par de l'eau et de l'acide carbonique :

$$2\,(C^8H^5O^7) = C^{14}H^9O^9 + HO + 2CO^2.$$

Le tableau suivant représente la composition des corps gélatineux des végétaux :

NOMS DES SUBSTANCES gélatineuses.	COMPOSITION des substances gélatineuses.	COMPOSITION des sels de plomb.	OXIDE de plomb contenu dans 100 parties de sel.
Pectose.	,,	,,	,,
Pectine.	$C^{64}H^{40}O^{56},8HO$	,,	,,
Parapectine.	$C^{64}H^{40}O^{56},8HO$	$C^{84}H^{40}O^{56},7HO,PbO$	10,6
Métapectine	$C^{64}H^{40}O^{56},8HO$	$C^{84}H^{40}O^{56},6HO,2PbO$	19,4
Acide pectosique.	$C^{32}H^{20}O^{28},3HO$	$C^{32}H^{20}O^{28},HO,2PbO$	33,4
Acide pectique.	$C^{32}H^{20}O^{28},2HO$	$C^{32}H^{20}O^{28},2PbO$	33,8*
Acide parapectique.	$C^{24}H^{15}O^{21},2HO$	$C^{24}H^{15}O^{21},2PbO$	40,5
Acide métapectique	$C^8H^5O^7,2HO$	$C^8H^5O^7,2PbO$	67,2

Les résultats analytiques qui sont consignés dans ce tableau permettent de tirer plusieurs conséquences importantes.

On voit d'abord que tous les corps gélatineux dérivés de la pectine présentent les propriétés caractéristiques des acides, et que leur acidité augmente progressivement à mesure qu'ils s'éloignent de la pectose : ainsi, le corps qui s'en rapproche le plus, qui est la pectine, est neutre aux réactifs colorés, et ne précipite pas l'acétate neutre de plomb.

Le deuxième est encore neutre, mais précipite l'acétate neutre de plomb, et son sel de plomb ne contient que 10,6 pour 100 d'oxide.

Le troisième composé commence à réagir sur la teinture de tournesol ; son sel de plomb contient 19,4 pour 100 d'oxide.

Le quatrième et le cinquième composés sont acides aux réactifs colorés et gélatineux ; leurs sels de plomb contiennent 33,4 et 33,8 pour 100 d'oxide.

Le sixième terme de la série est soluble, très acide, forme un sel de plomb qui contient 40,5 pour 100 d'oxide.

Et enfin, le dernier composé, l'acide métapectique, présente l'énergie des acides que l'on rencontre dans les fruits, tels que les acides malique, citrique, tartrique, etc. Son sel de plomb contient 67,2 pour 100 d'oxide de plomb.

Ainsi, la série des corps gélatineux des végétaux commence par un corps qui est neutre et finit par un acide énergique, et les termes qui la composent sont isomériques, ou du moins ne diffèrent entrent eux que par les éléments de l'eau. Sous ce double rapport, les corps gélatineux peuvent être comparés aux substances amylacées et ligneuses qui sont neutres lorsqu'on les extrait de l'organisation végétale, et qui, en se modifiant sous l'influence de quelques réactifs, et principalement par l'action des ferments, passent par une série d'états isomériques, et finissent par former un acide énergique, l'acide lactique, qui est encore isomérique avec l'amidon.

On remarquera ici, avec intérêt, l'analogie de propriétés que présentent entre eux les trois corps qui paraissent le plus abondamment répandus dans l'organisation végétale, savoir : l'amidon, la cellulose et la pectose.

Ils peuvent tous trois se modifier par l'action des ferments, donner naissance, en se désagrégeant, à une série de corps isomériques, et produire en dernier lieu des acides énergiques, qui sont l'acide lactique et l'acide métapectique.

Le tableau précédent démontre que les matières gélatineuses dérivent d'une molécule organique représentée par $C^8H^5O^7$, qui, en se doublant ou en se combinant aux éléments de l'eau, représente les compositions de toutes les substances gélatineuses. En mettant dans les formules précédentes un certain nombre d'équivalents d'eau en dehors de la molécule

$C^8H^5O^7$, et en séparant ces équivalents d'eau par une virgule, on n'a pas voulu indiquer que l'eau jouât, dans ce cas, le rôle d'eau basique, mais seulement mettre en évidence les relations de composition qui lient les substances gélatineuses des végétaux, et démontrer que ces corps ne diffèrent réellement entre eux que par l'eau.

Action de la chaleur sur les fruits. — Production des gelées végétales.

Les faits qui précèdent permettent d'expliquer facilement les modifications qu'éprouvent les fruits quand on les expose à l'action de la chaleur.

La pectine qui se trouve en abondance dans le suc d'un fruit cuit, résulte de l'action des acides du fruit sur la pectose contenue dans les cellules. Pour s'en assurer, il suffit d'enlever, par des lavages, le suc acide d'un fruit encore vert, et de le remplacer par de l'eau pure : on peut alors faire bouillir, pendant plusieurs heures, l'eau qui tient en suspension les pulpes du fruit sans produire de traces de pectine ; tandis que la pectine se forme aussitôt quand on ajoute dans la liqueur une petite quantité d'un acide soluble.

Tout le monde sait que le suc de certains fruits cuits, abandonné à lui-même, se prend, au bout d'un certain temps, en une gelée incolore.

Les faits qui précèdent permettent d'expliquer facilement la production des gelées végétales. Elles sont dues en général :

1° A la transformation de la pectine en acide pectique par l'action de la pectase ;

2° A la formation de l'acide pectosique par l'action moins prolongée de la pectase sur la pectine ;

3° A la dissolution de l'acide pectique dans les sels organiques contenus dans les fruits.

Il arrive souvent qu'un suc de groseille se prend très rapidement en gelée quand on le mélange à du suc de framboise : cette production instantanée de gelée est facile à comprendre ; en effet, le suc de framboise contient une quantité considérable de pectase ; ce ferment réagit sur la pectine qui se trouve dans le suc de groseille, et la transforme en acide pectosique gélatineux.

Lorsqu'un fruit, tel qu'une poire, une pomme, une prune, est soumis à l'action de la chaleur en présence de l'eau, il éprouve les modifications suivantes : l'acide qu'il contient, et qui est ordinairement un mélange d'acide malique et d'acide citrique, réagit d'abord sur la pectose, et la transforme en pectine ; une partie de cette pectine reste dans le suc, lui donne de la viscosité, et masque par sa présence l'acidité du fruit. En outre, la pectase agissant sur la pectine produit une certaine quantité d'acide pectosique qui se prend en gelée par le refroidissement. Si l'action

de la pectose est prolongée, l'acide pectosique peut se changer en acide pectique.

Lorsque le fruit est chauffé rapidement, la pectase se trouve aussitôt coagulée, perd son efficacité, et n'agit plus sur la pectine.

Dans la coction d'un fruit, la pectose est seule altérée, tandis que la cellulose n'éprouve aucune modification.

Modifications des substances gélatineuses pendant la maturation des fruits.

Lorsqu'on examine les sucs des fruits verts, tels que ceux de pomme, de poire, de prune, de groseille, on n'y trouve pas de traces de pectine ; le précipité peu abondant que ces sucs produisent, quand on les traite par l'alcool, est uniquement dû à la précipitation d'une matière albumineuse. Les pulpes de ces fruits verts contiennent de la pectose ; en les faisant bouillir dans une liqueur acide, on en retire des quantités considérables de pectine. Un fruit vert ne contient donc que de la pectose.

A mesure que la maturation s'avance, le fruit perd peu à peu sa dureté ; les cellules se distendent, prennent une demi-transparence, et l'on trouve alors, dans le suc du fruit, de la pectine qui ne précipite pas l'acétate neutre de plomb. Quand le fruit est mûr, le suc est devenu gommeux ; on y trouve en abondance de la pectine, et surtout de la parapectine précipitant par l'acétate de plomb. A cette époque, les pulpes, lavées avec soin, ne contiennent plus sensiblement de pectose ; cette substance s'est changée, pendant la maturation des fruits, en pectine et en parapectine. Enfin, si l'on examine le suc d'un fruit prêt à se décomposer, comme celui d'une *poire blette*, par exemple, on n'y retrouve souvent plus de traces de pectine : cette substance s'est transformée en acide métapectique, qui est saturé par la potasse ou la chaux.

On voit que, pendant l'acte de la végétation, les substances gélatineuses éprouvent une série de modifications qui sont précisément celles que l'on produit artificiellement en soumettant ces différents corps à l'action successive des acides, de l'eau, des alcalis ou de la pectase.

ALCALIS ORGANIQUES.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ALCALIS ORGANIQUES.

On désigne sous le nom de *bases organiques* une classe de composés qui peuvent, comme les oxides métalliques ou comme l'ammoniaque, se combiner aux acides pour former de véritables sels.

Pendant longtemps, on a cru qu'on ne pouvait extraire de l'organisation végétale ou animale que des corps neutres ou des acides.

Vers l'année 1803, M. Derosne retira de l'opium une substance cristalline, à laquelle il avait reconnu un caractère alcalin. En 1804, Séguin et Sertuerner découvrirent simultanément dans l'opium un nouveau corps, dont ils constatèrent l'alcalinité, qu'ils attribuèrent à l'ammoniaque ou à la base minérale qui avait été employée dans la préparation.

En 1817, Sertuerner reprit ses expériences sur l'opium, et démontra que ce corps contenait une substance véritablement basique dont l'alcalinité n'était pas due aux bases qui avaient été employées à sa préparation : c'est donc à Sertuerner qu'appartient la découverte des alcalis organiques.

Plusieurs chimistes, parmi lesquels il faut citer en première ligne MM. Pelletier et Caventou, vinrent bientôt enrichir la science de la découverte de plusieurs alcalis organiques. Maintenant le nombre des bases extraites de l'organisation végétale et de l'organisation animale est considérable, et l'on est même parvenu à produire artificiellement un grand nombre de bases organiques.

Les bases que l'on retire de l'organisation végétale verdissent le sirop de violette, comme les bases minérales, saturent les acides les plus énergiques et forment des sels cristallisables, qui sont soumis aux lois ordinaires de décomposition des sels. On peut, lorsqu'un alcali organique est insoluble dans l'eau, le précipiter d'un de ses sels par les bases alcalines ou terreuses, et réciproquement les alcalis organiques qui ont quelque solubilité dans l'eau séparent de leurs combinaisons salines les oxides métalliques insolubles. Lorsqu'on soumet à l'influence d'un courant électrique un sel à base d'alcali organique, l'acide se rend au pôle positif et la base au pôle négatif.

Les alcalis organiques sont ordinairement solides et fixes; quelques uns peuvent former des cristaux parfaitement définis. Plusieurs bases organiques sont liquides et volatiles ; tels sont les alcalis du tabac et de la ciguë.

Les alcalis organiques solides sont inodores et fixes. Cependant la cinchonine se volatilise sans décomposition lorsqu'on l'expose à une température peu élevée.

Les bases organiques sont en général peu solubles dans l'eau ; leurs dissolvants sont l'alcool et l'éther.

Quelques unes sont amorphes ; d'autres, comme la codéine, cristallisent avec une régularité remarquable.

Leur saveur est ordinairement âcre et amère ; leur action sur l'économie animale est énergique. Employées à petites doses, elles deviennent souvent des médicaments précieux ; mais si on les administre en quantités un peu considérables, elles se comportent comme de véritables poisons. Le

brome et le chlore agissent souvent sur les bases organiques pour former des acides bromhydrique et iodhydrique et produire de nouvelles bases organiques bromées ou chlorées, comme l'ont démontré MM. Hoffmann et Laurent. L'action de l'iode sur les bases organiques a été examinée d'abord par M. Pelletier, et ensuite par M. Bouchardat. Ce dernier chimiste admet que, dans cette réaction, il se forme un iodure d'hydriodate de la base organique.

M. Opperman a reconnu que plusieurs alcalis organiques, tels que la cinchonine, la narcotine, la strychnine, la vératrine, sont précipités de leurs dissolutions salines par le bicarbonate de soude, tandis que les sels de quinine, de morphine et de brucine ne sont pas précipités par ce réactif. On peut donc employer le bicarbonate de soude dans l'analyse, pour séparer les bases organiques les unes des autres.

L'action de la chaleur sur les bases organiques a été jusqu'ici peu étudiée; on sait seulement que ces bases fondent d'abord à la manière des résines et donnent naissance ensuite à des vapeurs ammoniacales. M. Gerhardt a reconnu que plusieurs alcalis organiques se décomposent lorsqu'on les chauffe avec de la potasse, et forment un alcali liquide et volatil auquel il a donné le nom de *quinoléine*.

Les sulfates, les azotates, les chlorhydrates et les acétates des bases organiques sont, en général, solubles dans l'eau; les tartrates, les gallates, les oxalates et surtout les tannates sont souvent insolubles ou peu solubles. Les chlorhydrates des bases organiques forment ordinairement des sels doubles avec les chlorures de platine et de mercure.

D'après M. Bouchardat, les alcalis organiques dévient à gauche les rayons de la lumière polarisée, à l'exception de la cinchonine qui seule les dévie à droite. Lorsque ces bases sont mises en dissolution dans un acide, employé seulement en proportion suffisante pour les saturer, leur pouvoir propre s'affaiblit généralement; il y a une exception cependant pour la quinine, dont le pouvoir propre augmente sous l'influence des acides. La narcotine présente, relativement à son action sur la lumière polarisée, une particularité intéressante; lorsqu'elle est pure, elle dévie à gauche les rayons de la lumière polarisée; soumise à l'influence des acides, elle exerce une déviation à droite.

On a déterminé la composition des principales bases organiques; nous donnons ici le tableau qui représente leurs formules :

ALCALOÏDES NATURELS.

ALCALOÏDES DES BERBÉRIDÉES.

Berbérine	$C^{42}H^{20}AzO^{11}$	Kemp.
Oxyacanthine.		Polex.

ALCALOÏDES DES COLCHICACÉES.

Colchicine		Pelletier et Caventou, Geiger et Hesse.
Jervine	$C^{30}H^{35}Az^2O^3$	Simon.
Sabadilline	$C^{10}H^{14}AzO^6$	Couerbe.
Vératrine	$C^{34}H^{22}AzO^6$	Meissner.

ALCALOÏDES DES FUMARIACÉES.

Corydaline	$C^{34}H^{21}AzO^{10}$	Wackenroder.
Fumarine		Peschier.
Sanguinarine		Dana, Schiel.

ALCALOÏDES DES OMBELLIFÈRES.

Chœrophylline		Pollstorf.
Cynapine		
Conine	$C^{16}AzH^{16}$	Brandes.

ALCALOÏDES DES PAPAVÉRACÉES.

Codéine	$C^{35}H^{20}AzO^5$	Robiquet.
Cotarnine	$C^{26}H^{13}AzO^6$	Wœhler.
Morphine	$C^{34}H^{19}AzO^6$	Derosne.
Narcéine		Pelletier.
Narcogénine	$C^{36}H^{19}AzO^{10}$	Blyth.
Papavérine	$C^{40}H^{21}AzO^8$	Merck.
Narcotine	$C^{46}H^{25}AzO^{14}$	Derosne.
Porphyroxine		Merck, Riegel.
Pseudomorphine		Pelletier.
Thébaïne		Thiboumléry.
Chélérythrine		Probst et Polex.
Chélidonine	$C^{40}H^{20}Az^3O^6$	Godefroy.
Glaucine		Probst.
Glaucopicrine		Probst.

ALCALOÏDES DES PEGANUM.

Chrysoharmine		Fritzsche.
Harmaline	$C^{27}H^{14}Az^2O^2$	Gœbel.
Harmine	$C^{27}H^{12}Az^2O^2$	Fritzsche.
Hydrocyanharmaline	$C^{29}H^{15}Az^3O^2$	Fritzsche.
Porphyrharmine		Gœbel.

ALCALOÏDES DES RENONCULACÉES.

Aconitine		Hesse.
Delphine		Brandes, Lassaigne, Feneulle.
Staphysain		Couerbe.

ALCALOÏDES DES RUBIACÉES.

Aricine	$C^{20}H^{12}AzO^3$	Pelletier et Coriol.
Blanquinine		Mill.

Cinchonine.	$C^{20}H^{12}AzO$	Gomès, Pelletier et Caventou.
	$C^{38}H^{22}Az^2O^2$	Laurent.
Cinchonine monobromée.	$C^{38}H^{21}BrAz^2O^2$.	Laurent.
Cinchonine bichlorée. . .	$C^{38}H^{20}Cl^2Az^2O^2$	Laurent.
Quinine.	$C^{20}H^{12}AzO^2$	Pelletier et Caventou.
	$C^{38}H^{22}Az^2O^4$	Laurent.
Quinoïdine	$C^{20}H^{12}AzO^2$	Sertuerner.
Pitoxine		Peretti.
Pseudoquinine		Mengarduque.
Paricine		Winckler.
Émétine		Pelletier et Caventou.
Caféine.	$C^8H^5Az^2O^2$	Runge.
	$C^{16}H^{10}Az^4O^3$	Payen.

ALCALOÏDES DES SOLANÉES.

Atropine	$C^{34}H^{23}AzO^6$	Mein, Geiger et Hesse.
Belladonine		
Capsicine		Braconnot, Witting.
Daturine		Geiger et Hesse.
Stramonine.		Trommsdorff.
Hioscyamine.		Geiger et Hesse.
Nicotine	$C^{20}H^{14}Az^2$	Reimann et Posselt.
Solanine.	$C^{84}H^{68}AzO^{28}$	Desfosses.

ALCALOÏDES DES STRYCHNÉES.

Brucine.	$C^{46}H^{26}Az^2O^8$	Pelletier et Caventou.
Brucine bromée.	$C^{46}H^{25}BrAz^2O^8$	Laurent.
Curarine		Boussingault et Roulin.
Strychnine.	$C^{44}H^{21}Az^2O^8$	Pelletier et Caventou.
Strychnine bromée	$C^{44}H^{23}BrAz^2O^8$	Laurent.
Strychnine chlorée	$C^{44}H^{23}ClAz^2O^8$	Laurent.

ALCALOÏDES DES VIOLACÉES.

Violine.	Boullay.

ALCALOÏDES DIVERS.

Apirine, dans le Cocos lapidea. Bizio.
Asarine, dans l'Asarum europæum.
Azadirine, dans le Melea azadirachta. Piddington.
Bébéérine, dans l'écorce de Bebééru. Rodie.
Buxine, dans le Buxus sempervirens. Fauré.
Carapine, dans le Carapus guianensis. Boullay, Petroz et Robinet.
Castine, dans le Vitex agnus castus. Landerer.
Chiococcine, dans le Chiococca racemosa.
Convolvuline, dans le Convolvulus scamonia. Clamor Marquart.

Crotonine, dans le Croton tiglium. Brandes.
Cusparine, dans le Cusparia febrifuga. Saladin.
Daphnine, dans le Daphne gnidium ou Mezereum. Vauquelin.
Eupatorine, dans l'Eupatorium cannabinum. Righini.
Euphorbine, dans l'Euphorbe. Buchner et Herberger.
Hédérine.
Jamaïcine, dans le Geoffræa surinamensis. Huttenschmidt.
Ménispermine, dans le Menispermum cocculus. Pelletier et Coriol $C^{18}H^{12}AzO^2$.
Paraménispermine, dans le Menispermum cocculus. Pelletier et Coriol. $C^{18}H^{12}AzO^2$.
Pélosine, dans le Cissampelos pareira. Wiggers.
Pereirine, dans l'écorce de Pereira. Goos.
Picrotoxine.
Pipérine, dans le Piper nigrum. Œrstedt. $C^{34}H^{19}AzO^6$.
Sépéérine, dans l'écorce de Bebééru.
Surinamine, dans le Geoffræa surinamensis. Huttenschmidt.
Théobromine, dans le Theobroma cacao. Woskresensky.

ALCALOÏDES ARTIFICIELS.

ALCALOÏDES DÉRIVÉS DE L'ÉCONOMIE ANIMALE.

Aposépédine (Leucine)	$C^{12}H^{13}AzO^4$	Braconnot.
Cantharidine	$C^{10}H^6O^4$ / $C^6H^7AzO^6$	Robiquet. / Liebig.
Créatinine	$C^8H^7Az^3O^2$	Liebig.
Cystine	$C^6H^6AzS^2O^4$	
Glycocolle	$C^4H^5AzO^4$	Braconnot.
Guanine	$C^{10}H^5Az^5O^2$	Unger.
Sarcosine	$C^6H^7AzO^4$	Liebig.
Urée	$C^2H^4Az^2O^2$	
Xanthine	$C^{10}H^4Az^4O^2$.	

ALCALOÏDES DÉRIVÉS DE L'ESSENCE DE MOUTARDE.

Action du bi-oxide de mercure sur la thiosinnamine $C^8H^8Az^2S^2$.

Sinnamine $C^8H^6Az^2$. Robiquet et Bussy, Will.

Action de l'oxide de plomb et de l'eau de barite sur l'essence de moutarde. $C^8H^5AzS^2$.

Sinapoline. $C^{14}H^{12}Az^2O^2$. Simon, Will.

Action de l'ammoniaque sur l'essence de moutarde. $C^8H^5AzS^2$.

Thiosinnamine. $C^8H^8Az^2S^2$. Dumas et Pelouze, Will.

ALCALOÏDES PRODUITS PAR L'ACTION DU SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE SUR LES HYDROCARBURES NITROGÉNÉS.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la nitrobenzine. $C^{12}H^5AzO^4$.

Benzidame (aniline). $C^{12}H^7Az$. Zinin.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la binitrobenzine. $C^{12}H^4(AzO^4)^2$.

Nitraniline. $C^{12}H^6Az^2O^4$. Hoffmann et Muspratt.

Action prolongée du sulfhydrate d'ammoniaque sur la binitrobenzine $C^{12}H^4(AzO^4)^2$.

Semibenzidame — $C^6H^4Az^2$. Zinin.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le nitrocumène. $C^{18}H^{11}AzO^4$.

Cumine. $C^{18}H^{13}Az$. Cahours, Nicholson.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le binitrocumène. $C^{18}H^{10}(AzO^4)^2$.

Nitrocumine. $C^{18}H^{12}Az^2O^4$. Cahours.

Action du cyanogène sur la cumine.

Cyanocumine. $CyC^{18}H^{13}Az$. Hoffmann.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la nitronaphtaline. $C^{20}H^7AzO^4$.

Naphtalidame $C^{20}H^9Az$. Zinin.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la binitronaphtaline. $C^{20}H^6(AzO^4)^2$.

Seminaphtalidame $C^{10}H^5Az$. Zinin.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le nitronicène monochloré. $C^{10}H^5Cl(AzO^4)$.

Nicine chlorée. $C^{10}H^6ClAz$. Saint-Evre.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le paranicène nitrogéné. $C^{20}A^{12}AzO^4$.

Paranicine. $C^{20}H^{13}Az$. Saint-Evre.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le nitrotoluène. $C^{14}H^7AzO^4$.

Toluidine. $C^{14}H^9Az$. Hoffmann et Musprast.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le binitrotoluène. $C^{14}H^6(AzO^4)^2$.

Toluidine nitrée. $C^{14}H^8Az^2O^4$. Cahours.

Action du cyanogène sur la toluidine.

Cyanotoluidine. $CyC^{14}H^9Az$. Hoffmann.

ALCALOÏDES DÉRIVÉS DE L'ANISOL.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'anisol mononitré. $C^{14}H^7O^2(AzO^4)$.

Anisidine. $C^{14}H^9AzO^2$. Cahours.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'anisol binitré. $C^{14}H^6O^2(AzO^4)^2$.

Anisidine nitrée. $C^{14}H^8Az^2O^6$. Cahours.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la benzone binitrée.

Flavine. $C^{26}H^{12}Az^2O^2$. Laurent et Chancel.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la nitrobenzamide.

Carbanilamide. $C^{14}H^8Az^2O^2$. Chancel.

ALCALOÏDES DÉRIVÉS DES ALDÉHYDES.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'aldéhyde ammoniaque. $C^4H^4O^2,AzH^3$.

Thialdine. $C^{12}H^{13}AzS^4$. Liebig et Wœhler.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le butyral ammoniacal.

Thiobutyraldine. . . . . Guckelberger.

Action du sulfure de carbone sur l'aldéhyde ammoniaque. $C^4H^4O^2,AzH^3$.

Carbothialdine. $C^5H^5AzS^2$. Redtenbacher et Liebig.

Action de l'acide sélenhydrique sur l'aldéhyde ammoniaque. $C^4H^4O^2,AzH^3$.

Sélénaldine. $C^{12}H^{13}AzSe^4$. Liebig et Wœhler.

ALCALOÏDE PRODUIT PAR LA DISTILLATION DE L'ACÉTATE DE POTASSE ET DE L'ACIDE ARSÉNIEUX.

Alcarsine. C^4H^6AsO. Bunsen.

ALCALOÏDES PRODUITS PAR LA DISTILLATION DES MATIÈRES ANIMALES.

Pétinine. $C^8H^{11}Az$. Anderson.
Picoline. $C^{12}H^7Az$. Anderson.

ALCALOÏDES PRODUITS PAR LA DISTILLATION DES MATIÈRES VÉGÉTALES.

Kyanol (Aniline). $C^{12}H^7Az$. Hoffmann.
Leukol (Quinoléine). $C^{18}H^7Az$. Hoffmann.
Pyrrol. . . . . Runge.

ALCALOÏDES DÉRIVÉS DU SULFOCYANHYDRATE D'AMMONIAQUE.

Décomposition du sulfocyanhydrate d'ammoniaque par la chaleur.

Mélamine. $C^6H^6Az^6$. Gerhardt, Liebig.

Décomposition de la mélamine par les acides concentrés. $C^6H^6Az^6$ = *Mélamine.*

Amméline. $C^6H^5Az^5O^2$. Liebig. Gerhardt.

ALCALOÏDES PROVENANT DE L'ACTION DE LA POTASSE SUR LES MATIÈRES ORGANIQUES.

Action de la potasse sur l'indigo. ($C^{16}H^5AzO^2$).

Aniline. $C^{12}H^7Az$. Fritzsche.

Action de la potasse sur la chlorisatine. $C^{16}H^5ClAzO^4$.

Chloraniline. $C^{12}H^6ClAz$. Hoffmann.

Action de la potasse sur la bichlorisatine. $C^{16}H^4ClAzO^4$.

Bichloraniline. $C^{12}H^5Cl^2Az$. Hoffmann.

Action de la potasse sur la bromisatine. $C^{14}H^5BrAzO^4$.

Bromaniline. $C^{12}H^6BrAz$. Hoffmann.

Action de la potasse sur la bibromisatine. $C^{14}H^4Br^2AzO^4$.

Bibromaniline. $C^{12}H^5Br^2Az$. Hoffmann.

Action de l'iodure de cyanogène sur l'aniline.

Iodaniline. $C^{12}H^{6}IAz$. Hoffmann.

Action du chlorure de cyanogène sur l'aniline.

Mélaniline. $C^{26}H^{13}Az^{3}$. Hoffmann.

Action du chlore sur la mélaniline.

Bichloromélaniline. $C^{26}H^{11}Cl^{2}Az^{3}$. Hoffmann.

Action du brome sur la mélaniline.

Bibromomélaniline. $C^{26}H^{11}Br^{2}Az^{3}$. Hoffmann.

Action du chlorure de cyanogène sur l'iodaniline.

Bi-iodomélaniline. $C^{26}H^{11}I^{2}Az^{3}$. Hoffmann.

Action du chlorure de cyanogène sur la nitraniline.

Binitromélaniline. $C^{26}H^{11}(AzO^{4})^{2}Az^{3}$. Hoffmann.

Action du cyanogène sur la mélaniline.

Bicyanomélaniline. $Cy^{2}C^{26}H^{13}Az^{3}$. Hoffmann.

Action du cyanogène sur l'aniline.

Cyaniline. $CyC^{12}H^{7}Az$. Hoffmann.

Action de la potasse sur la furfuramide.

Furfurine. $C^{30}H^{12}Az^{2}O^{6}$. Fownes, Cahours.

Action de la potasse sur l'hydrobenzamide. $C^{42}H^{18}Az^{2}$.

Amarine. $C^{42}H^{18}Az^{2}$. Laurent, Fownes.

Action de la potasse sur la quinine, la cinchonine et la strychnine.

Quinoléine. $C^{18}H^{7}Az$. Gerhardt.

Action de la potasse sur l'éther cyanique de l'esprit de bois. $C^{2}AzO,C^{2}H^{3}O$.

Méthylammoniaque. $C^{2}H^{5}Az$. Wurtz.

Action de la potasse sur l'éther cyanique de l'alcool. $C^{2}AzO,C^{4}H^{5}O$.

Ethylammoniaque. $C^{4}H^{7}Az$. Wurtz.

Action de potassium sur l'éther cyanhydrique.

Cyanéthine. $C^{18}H^{15}Az^{3}$. Frankland et Kolbe.

ALCALOÏDE OBTENU PAR L'ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR L'ESSENCE D'AMANDE AMÈRE. $C^{14}H^{6}O^{2}$.

Lophine. $C^{46}H^{16}Az^{2}$. Laurent.

On voit, par ce tableau, que les bases organiques sont azotées, à l'exception toutefois de l'oxide de cacodyle, et que certaines bases ne contiennent pas d'oxigène.

Il est à remarquer que les bases non oxigénées, telles que l'aniline, la nicotine, la conine, sont liquides et volatiles.

La présence constante de l'azote dans les alcalis organiques avait fait penser que chaque équivalent de base organique contenait la même proportion d'azote ; mais M. Regnault a démontré que cette hypothèse ne pouvait être admise, et qu'elle reposait sur un mode de détermination d'équivalents qui était inexact.

En consultant, en effet, le tableau précédent, on trouve dans les formules qui représentent les bases organiques, un, deux et même trois équivalents d'azote.

D'après M. Robiquet, l'azote des alcalis organiques proviendrait de l'action de l'ammoniaque sur certains principes immédiats sécrétés par les végétaux. L'expérience qui donne le plus de poids à cette opinion est celle de la formation d'un alcali par la combinaison directe de l'ammoniaque avec l'essence de moutarde. Mais, en réalité, on ignore la constitution des bases végétales et les hypothèses qui ont été faites sur leur arrangement moléculaire sont toutes également incertaines.

En comparant les alcalis organiques aux bases qui ont été étudiées dans la chimie minérale, on reconnaît qu'ils présentent une analogie incontestable avec l'ammoniaque. Les sels à base d'alcalis organiques présentent, en effet, avec les sels ammoniacaux un rapprochement que M. Regnault a fait ressortir pour la première fois. Ce chimiste a prouvé que les bases organiques peuvent, comme l'ammoniaque, former des sels anhydres avec les hydracides, et prennent toujours un équivalent d'eau quand ils se combinent avec les oxacides.

ÉTAT NATUREL ET EXTRACTION DES ALCALIS ORGANIQUES.

Les bases organiques préexistent ordinairement dans les plantes ; elles s'y rencontrent rarement à l'état libre ; on les trouve combinées avec les acides chlorhydrique, malique, lactique, acétique, ou avec des acides particuliers, comme l'acide méconique ou l'acide quinique qu'on ne trouve que dans l'opium et dans les quinquinas.

La préexistence des alcalis organiques dans les organes des végétaux a longtemps été niée par divers chimistes qui attribuaient leur formation aux réactifs employés pour les extraire ; mais tous les faits sont contraires à cette opinion. Nous nous bornerons à rappeler que M. Dupuy a retiré de l'opium, du sulfate de morphine parfaitement pur, par le seul contact de cet extrait avec l'eau distillée.

Pour extraire les bases organiques des végétaux, on emploie des procédés différents, selon que la base est insoluble ou soluble dans l'eau, ou bien volatile. Lorsqu'une base est insoluble, ce qui est le cas le plus fréquent, on épuise le végétal qui contient la base par une eau acidulée et

on décompose le sel qui s'est formé, par l'ammoniaque, la chaux ou la magnésie.

Pour séparer l'alcali organique des bases minérales qui ont été employées pour en effectuer la précipitation, on emploie l'éther ou l'alcool, qui dissolvent l'alcali organique et le laissent cristalliser quelquefois dans un état de pureté absolue. Toutefois, pour séparer la base organique des matières étrangères qui la colorent, on fait ordinairement un sel avec les acides chlorhydrique ou sulfurique, on traite ce sel par le charbon animal et l'on précipite de nouveau la base organique par un alcali. Une seconde cristallisation dans l'alcool donne alors la base à l'état de pureté.

Pour purifier les alcalis qui sont insolubles ou très peu solubles dans l'eau, on peut encore les précipiter de leurs dissolutions par un grand excès de potasse ou de soude caustique et porter le mélange à l'ébullition. Les matières colorantes et résineuses qui sont presque toujours combinées aux alcalis, avec lesquels elles se comportent comme des acides, se dissolvent dans la potasse ou la soude, et l'alcali organique se décolore quelquefois avec une grande facilité. Ce mode de traitement s'applique à la purification de la codéine et de la narcotine.

Lorsque les bases organiques sont solubles dans l'eau, leur extraction présente beaucoup plus de difficultés. On forme des sels cristallisables qu'on purifie et l'on précipite l'acide qui se trouve uni à la base.

Quand la base organique est volatile, on distille le végétal avec un excès de potasse ou de chaux. La base qui passe à la distillation est purifiée en l'engageant dans des combinaisons salines. La base volatile ainsi obtenue est ordinairement mêlée avec de l'ammoniaque. Pour l'en séparer, on sature le mélange avec de l'acide oxalique ou de l'acide sulfurique et on l'évapore à siccité ; on reprend le dépôt par l'alcool qui ne dissout que le sulfate ou l'oxalate de l'alcali organique qu'on peut ainsi obtenir pur par évaporation et cristallisation. Le sel est ensuite mêlé à une dissolution de potasse et à un volume égal d'éther; il se produit deux couches : celle qui est en dessus est une dissolution éthérée de l'alcali organique. Ce liquide, distillé dans une cornue, laisse dégager l'éther et les dernières traces d'ammoniaque : l'alcali reste dans la cornue et peut être lui-même distillé en dernier lieu pour être obtenu parfaitement pur.

OBSERVATIONS GÉNÉRALES SUR LA PRODUCTION ARTIFICIELLE DES ALCALIS ORGANIQUES.

La production artificielle des alcalis organiques est une découverte récente.

M. Wœhler prouva le premier que l'acide cyanique, en s'unissant à chaud avec l'ammoniaque, produisait une substance azotée, l'urée. Cette belle expérience permettait non seulement de reproduire artificiellement

un corps qui existe dans l'organisation animale, mais elle démontrait, en outre, que les chimistes pouvaient produire des bases organiques artificielles, car l'urée se combine aux acides et doit être considérée comme un véritable alcali organique.

Plus tard, M. Liebig fit connaître trois bases organiques artificielles. L'une, la mélamine, s'obtient en soumettant à la distillation le sulfocyanhydrate d'ammoniaque; les deux autres, l'amméline et l'ammélide, se produisent en décomposant la mélamine par les acides concentrés.

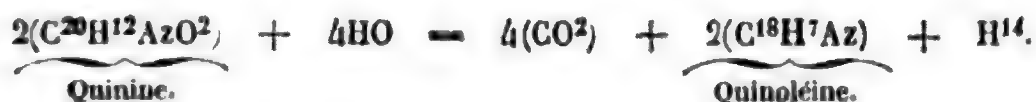
M. Fritzsche obtint une base organique volatile, l'aniline, $C^{12}H^7Az$, en soumettant à la distillation l'acide anthranilique qui se produit dans la réaction de la potasse sur l'indigo :

$$\underbrace{C^{14}H^7AzO^4}_{\text{Acide anthranilique.}} = 2CO^2 + \underbrace{C^{12}H^7Az.}_{\text{Aniline.}}$$

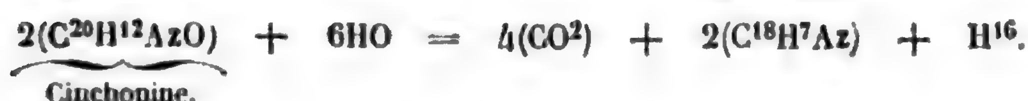
D'après MM. Laurent et Hoffmann, on produit aussi de l'aniline en exposant à 200°, dans un tube scellé à la lampe, du phénol ammoniacal.

$$\underbrace{C^{12}H^6O^2,AzH^3}_{\text{Phénol ammoniacal.}} = 2HO + \underbrace{C^{12}H^7Az.}_{\text{Aniline.}}$$

L'aniline se forme encore dans la distillation de la houille. M. Gerhardt a produit une base organique artificielle, la quinoléine, en distillant sur de la potasse certaines bases organiques, comme la quinine, la cinchonine, la strychnine. La cinchonine est la base qui se comporte de la manière la plus nette :



$$\underbrace{2(C^{20}H^{12}AzO^2)}_{\text{Quinine.}} + 4HO = 4(CO^2) + \underbrace{2(C^{18}H^7Az)}_{\text{Quinoléine.}} + H^{14}.$$



$$\underbrace{2(C^{20}H^{12}AzO)}_{\text{Cinchonine.}} + 6HO = 4(CO^2) + 2(C^{18}H^7Az) + H^{16}.$$

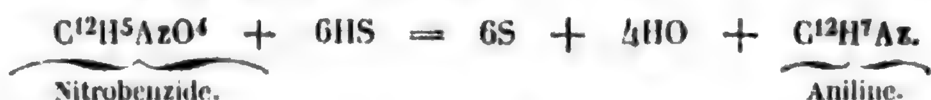
$$\underbrace{C^{44}H^{24}Az^2O^8}_{\text{Strychnine.}} + 8HO = 8(CO^2) + 2(C^{18}H^7Az) + H^{18}.$$

De tous les procédés qui sont employés pour produire artificiellement ces bases organiques, les plus curieux, sans aucun doute, sont dus à MM. Zinin et Fownes ; ils permettent d'obtenir un grand nombre de bases artificielles et jettent un nouveau jour sur la constitution encore incertaine des alcalis organiques que l'on extrait des végétaux.

Lorsqu'on fait agir l'acide azotique fumant sur un grand nombre de substances organiques, une portion de l'hydrogène se trouve brûlée par l'oxigène de l'acide azotique, et le composé AzO^4 se fixe à la place de l'hydrogène enlevé. Ces réactions se produisent avec un grand nombre de composés organiques neutres, acides ou basiques. M. Zinin a démontré que lorsqu'on fait agir l'acide sulfhydrique, ou mieux, le sulfhydrate

d'ammoniaque sur les produits nitrés dérivés de substances neutres, et notamment de certains carbures d'hydrogène, il se fait un dépôt de soufre et il se produit de l'eau aux dépens de l'oxigène, de la matière organique et de l'hydrogène d'une portion de l'acide sulfhydrique; et de plus, il se fixe de l'hydrogène dans le nouveau composé formé, qui jouit alors de propriétés basiques. L'azote, combiné d'abord à l'état d'acide hypoazotique, se trouve probablement, dans le second cas, à l'état d'amidogène ou d'ammoniaque, ce qui rend compte du rôle basique du nouveau produit.

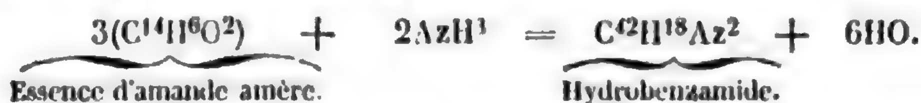
Comme exemple d'une production artificielle d'une base organique par cette méthode, nous citerons l'action de l'acide sulfhydrique sur le nitro-benzide, qui produit de l'aniline :



$$\underbrace{C^{12}H^5AzO^4}_{\text{Nitrobenzide.}} + 6HS = 6S + 4HO + \underbrace{C^{12}H^7Az.}_{\text{Aniline.}}$$

Les alcaloïdes, engendrés dans ces circonstances, présentent une grande analogie avec l'ammoniaque dont ils offrent les réactions les plus caractéristiques. Si le parallélisme ne se soutient pas dans toutes les circonstances, cela tient sans doute à la complexité de ces matières, et par suite à la mobilité des éléments qui tendent à se grouper sous de nouvelles formes plus simples.

Lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur certaines huiles volatiles dont l'essence d'amande amère peut être considérée comme le type, il se forme des composés qu'on désigne sous le nom générique d'*hydramides*, et qui résultent de la combustion de l'hydrogène de l'ammoniaque, par tout ou partie, de l'oxigène de la matière organique; l'azote de l'ammoniaque se fixe en entier dans la nouvelle combinaison :



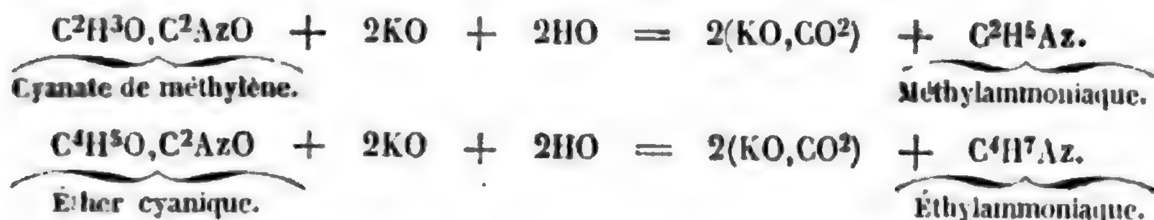
$$\underbrace{3(C^{14}H^6O^2)}_{\text{Essence d'amande amère.}} + 2AzH^3 = \underbrace{C^{42}H^{18}Az^2}_{\text{Hydrobenzamide.}} + 6HO.$$

M. Fownes a démontré que si l'on fait agir une dissolution de potasse sur un des composés de cette espèce, il se produit une modification isomérique remarquable qui transforme l'hydramide en alcali organique. C'est en faisant ainsi agir pendant un temps plus ou moins long, à la température de l'ébullition, sur l'hydrobenzamide et la furfuramide une dissolution aqueuse de potasse de concentration moyenne, que M. Fownes a préparé la benzoline et la furfurine. Ces deux composés sont doués de propriétés alcalines très prononcées et forment avec les acides des sels cristallisables parfaitement définis.

Nous avons ici une preuve frappante de l'influence que peut exercer sur les propriétés d'un composé, l'arrangement moléculaire des corps qui le constituent.

Au lieu de produire une simple modification isomérique, comme dans le cas de la furfurine, la potasse peut déterminer une désagrégation de la

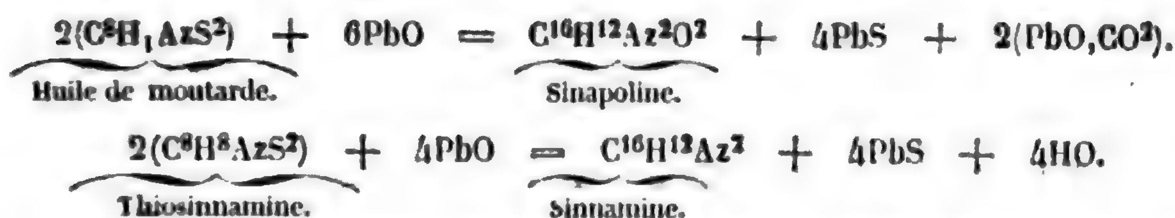
substance : tel est le cas de la méthylammoniaque et de l'éthylammoniaque de M. Wurtz.



$$\underbrace{C^2H^3O,C^2AzO}_{\text{Cyanate de méthylène.}} + 2KO + 2HO = 2(KO,CO^2) + \underbrace{C^2H^5Az.}_{\text{Méthylammoniaque.}}$$

$$\underbrace{C^4H^5O,C^2AzO}_{\text{Éther cyanique.}} + 2KO + 2HO = 2(KO,CO^2) + \underbrace{C^4H^7Az.}_{\text{Éthylammoniaque.}}$$

Certains corps contenant à la fois de l'azote et du soufre peuvent, lorsqu'on les traite par des agents de désulfuration tels que les oxides de plomb ou de mercure, abandonner tout leur soufre qui se porte sur le métal. Il se forme alors des produits doués de propriétés alcalines très prononcées. C'est ainsi que se comportent l'huile volatile de moutarde noire et la thiosinnamine, lorsqu'on fait agir sur elles de l'oxide de plomb récemment précipité. On a



$$\underbrace{2(C^8H^5AzS^2)}_{\text{Huile de moutarde.}} + 6PbO = \underbrace{C^{16}H^{12}Az^2O^2}_{\text{Sinapoline.}} + 4PbS + 2(PbO,CO^2).$$

$$\underbrace{2(C^8H^8AzS^2)}_{\text{Thiosinnamine.}} + 4PbO = \underbrace{C^{16}H^{12}Az^2}_{\text{Sinnamine.}} + 4PbS + 4HO.$$

D'après M. Hoffmann, plusieurs bases organiques artificielles, telles que l'aniline, la mélaniline, la toluidine, la cumine jouissent de la propriété curieuse de se combiner directement au cyanogène en conservant leurs propriétés basiques : les nouvelles bases qui en résultent sont cristallisables ; elles forment des sels parfaitement définis avec tous les acides ; et leur équivalent est égal à celui de la base, augmenté de celui du cyanogène qui a été absorbé.

Ainsi, par exemple,

L'aniline $C^{12}H^7Az$ donne la cyaniline $CyC^{12}H^9Az$,
La cumine $C^{18}H^{13}Az$ la cyanocumine $CyC^{18}H^{13}Az$.

BASES DE L'OPIUM.

MORPHINE. $C^{34}H^{19}AzO^6$.

Quand on pratique des incisions sur les grandes capsules des différentes espèces de papaver, on obtient un suc laiteux qui, après avoir été évaporé, porte le nom d'*opium*.

Cet extrait contient un assez grand nombre de principes immédiats ; on en a retiré huit bases organiques, qui sont : la morphine, la codéine, la narcotine, la thébaïne, la pseudomorphine, la porphyroxine, la narcéine et enfin la papavérine : on trouve, en outre, dans l'opium, une substance neutre non azotée, la méconine, du caoutchouc, des matières

colorantes, des sulfates et un acide particulier, qui a reçu le nom d'*acide méconique*. L'analyse immédiate de l'opium est une des plus délicates de la chimie organique.

Le précipité que forme l'ammoniaque dans une infusion d'opium, est un mélange de morphine, de méconine et de narcotine et de quelques matières colorantes.

Pour extraire la morphine de l'opium, on emploie ordinairement le procédé de Robertson, modifié par MM. Grégory et Robiquet; on fait macérer l'opium dans de l'eau à 38°, et on lui enlève ainsi tous ses principes solubles; les eaux de lavage sont évaporées en présence du carbonate de chaux, qui sature les acides libres; quand les liqueurs sont amenées à consistance sirupeuse, on les traite par du chlorure de calcium qui précipite le méconate de chaux; ce sel entraîne avec lui une matière colorante. Les bases de l'opium restent dans la liqueur à l'état de chlorhydrates. On concentre de nouveau la liqueur; elle laisse déposer du méconate de chaux, et abandonne bientôt des cristaux de chlorhydrate de morphine et de codéine; on purifie facilement ces deux sels par des cristallisations répétées et à l'aide du charbon animal.

Les deux chlorhydrates sont dissous dans l'eau et traités par l'ammoniaque qui détermine la précipitation de la morphine et retient la codéine en dissolution. On purifie complétement la morphine en la faisant cristalliser dans l'alcool.

L'opium peut contenir jusqu'à 10 p. 100 de morphine.

La morphine cristallise en prismes rectangulaires terminés par un biseau; souvent aussi on la trouve cristallisée en octaèdres. Elle contient deux équivalents d'eau qu'elle peut perdre par la chaleur; ses cristaux sont inaltérables à l'air et entrent en fusion à une douce température; la morphine, chauffée à l'air, brûle comme une résine et laisse un résidu charbonneux; elle est à peine soluble dans l'eau; l'eau bouillante en dissout un centième de son poids, et l'eau froide n'en dissout pas plus d'un millième; sa dissolution est très amère, et présente une réaction alcaline; elle se dissout dans trente parties d'alcool bouillant, elle est presque insoluble dans l'éther. Cette propriété est importante, car elle permet de séparer la morphine de la narcotine, qui se dissout facilement dans l'éther.

La morphine est soluble dans la potasse, la soude, l'ammoniaque et même la chaux. On doit donc se garder, dans la préparation de cet alcali organique, d'employer un excès de base. La morphine agit sur l'économie animale comme un poison énergique.

Nous ferons connaître maintenant les caractères distinctifs de la morphine à l'état libre, ou combinée avec les acides. Ces caractères sont importants à constater surtout dans les cas de médecine légale.

L'acide azotique colore la morphine en jaune et en rouge. Cette propriété se rencontre aussi dans la brucine.

L'acide iodique produit, avec la morphine à l'état libre ou combiné, une coloration d'un rouge brun; il se manifeste dans cette réaction une odeur d'iode : ce caractère a été indiqué pour la première fois par Sérullas, qui a prouvé qu'on pouvait reconnaître ainsi dans une liqueur 1/7000 de morphine.

Le perchlorure de fer colore en bleu une dissolution de morphine, mais la teinte n'est pas persistante.

Pour découvrir la morphine dans une matière animale, M. Flandin conseille de dessécher cette matière entre 100 et 110°, en y ajoutant préalablement de l'alumine, et de reprendre par l'eau froide aiguisée d'acide acétique le résidu bien porphyrisé. La dissolution traitée par l'ammoniaque laisse précipiter la morphine qu'on reconnaît ensuite à ses divers caractères.

Sels de morphine. On prépare ces sels directement, en saturant la morphine par les acides; ils cristallisent souvent avec régularité; ils sont solubles dans l'alcool et l'eau, et peu solubles dans l'éther; leur saveur est amère et nauséabonde. Lorsqu'on les fait agir en petite quantité sur l'économie animale, ils produisent des effets narcotiques; si on les administrait à haute dose, leur action serait mortelle.

Les réactifs qui ont été employés précédemment pour reconnaître la morphine, servent aussi à caractériser les sels de morphine; nous ajouterons seulement ici que ces sels réduisent les dissolutions d'or et d'argent, et qu'ils précipitent le bichlorure de platine et l'iodure de potassium.

La noix de galle ne les précipite que lorsque leur dissolution est concentrée.

La morphine forme avec l'acide sulfurique une combinaison solide découverte par M. Arppe et examinée il y a peu de temps par MM. Laurent et Gerhardt. Cette combinaison, à laquelle on a donné le nom de *sulfomorphide*, appartient à une série analogue à celle des amides et des anilides; elle peut être représentée par un équivalent de sulfate de morphine, moins 2 équivalents d'eau. Toutefois on ne peut séparer de nouveau la morphine de la sulfomorphide.

D'après M. Flandin, les sels de morphine, qui sont si vénéneux pour l'homme, peuvent être supportés à des doses considérables par un grand nombre d'animaux, tels que les chiens, les chats, les oiseaux, les lapins et les singes. M. Flandin a retiré jusqu'à $0^{g},100$ de morphine des urines d'un singe qui en un mois avait pris plus de 30 grammes de cet alcali.

CODÉINE. $C^{35}H^{20}AzO^{5}$.

La découverte de cet alcali est due à M. Robiquet.

Lorsqu'on a traité les deux chlorhydrates de morphine et de codéine

par l'ammoniaque, la codéine reste dans la liqueur à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque et de codéine. On peut obtenir ce sel double cristallisé en évaporant la liqueur qui le contient. On le traite ensuite par la potasse qui précipite la codéine sous forme d'une masse gluante, qui devient bientôt cristalline. On reprend cette masse par l'éther qui la dissout et qui laisse cristalliser la codéine. On facilite la cristallisation de cette base en ajoutant à l'éther de petites quantités d'eau. 80 parties d'eau froide et 17 parties d'eau bouillante dissolvent 1 partie de codéine. La codéine ramène au bleu le papier rouge de tournesol, et forme des précipités abondants dans les sels de fer, de cuivre, de plomb, etc., dont elle sépare les bases à la manière des autres alcalis solubles. Elle cristallise tantôt en octaèdres, tantôt en prismes volumineux de la plus parfaite régularité.

La codéine est très soluble dans l'éther et se précipite souvent de cette dissolution en prismes assez fins ; elle contient deux équivalents d'eau de cristallisation qu'elle peut perdre par la chaleur.

Elle fond à 150°, et peut être facilement distinguée de la morphine, car elle ne se colore pas par l'acide azotique et ne bleuit pas sous l'influence du perchlorure de fer.

Elle est, en outre, complétement insoluble dans les alcalis qui la séparent de ses dissolutions. Enfin l'eau bouillante en dissout une quantité considérable dont elle laisse déposer la plus grande partie par le refroidissement, tandis que la morphine est presque insoluble. La codéine est employée en médecine; elle paraît produire les mêmes effets que l'opium.

NARCOTINE. $C^{46}H^{25}AzO^{14}$.

Cette base est la première qu'on ait extraite de l'opium. Elle a été découverte, en 1804, par Derosne ; c'est en 1817 que M. Robiquet démontra la nature basique de cette substance, à laquelle on donnait alors le nom de *sel de Derosne*.

Pour préparer la narcotine, on traite par l'acide acétique le résidu d'opium épuisé par l'eau qui a servi à la préparation de la morphine et de la codéine ; on précipite la liqueur acide par de l'ammoniaque ; le précipité est repris par l'éther qui dissout facilement la narcotine et sépare la morphine qui est presque insoluble dans ce dissolvant.

On peut aussi obtenir immediatement la narcotine en traitant l'opium par l'éther qui dissout la narcotine et la laisse souvent déposer en cristaux volumineux.

Cette base cristallise en prismes droits, à base rhomboïdale fusible à 170°, à peine solubles dans l'eau bouillante; elle n'exerce aucune action sur les réactifs colorés. L'acide azotique et le chlorure de fer ne se colorent pas dans leur contact avec la narcotine.

Cette base produit avec l'acide sulfurique un composé analogue à celui formé par la morphine, et qu'on a appelé *sulfonarcotide*.

On doit considérer la narcotine comme une base excessivement faible; elle ne paraît même se combiner qu'avec les acides énergiques; un acide étendu ne la dissout pas. Quelques uns de ses sels se décomposent par l'action seule de l'eau. L'opium contient 6 à 8 p. 100 de narcotine.

La narcotine, soumise à une action oxidante, dégage de l'acide carbonique et donne naissance à un nouvel acide, l'*acide opianique*, découvert par MM. Wœhler et Liebig; il se produit, en outre, une nouvelle base organique que M. Wœhler a nommée *cotarnine*.

L'acide opianique a pour formule $C^{20}H^{9}O^{9},HO$. Il cristallise en prismes transparents, d'une saveur amère; il n'est pas volatil. Lorsqu'on le chauffe à 140°, il entre en fusion et peut rester, pendant un certain temps, translucide et mou comme de la térébenthine; mais, au bout de quelques heures, il perd sa transparence, devient lactescent et dur, et, sous cet état, il diffère entièrement de l'acide cristallisé; il est devenu insoluble dans l'eau et l'alcool et à peine soluble dans les alcalis. L'acide insoluble et l'acide cristallisé ont cependant la même composition.

M. Wœhler a reconnu que, sous l'influence de l'acide sulfureux, l'acide opianique se transforme en acide *opiano-sulfureux*, $C^{20}H^{6}O^{7}2SO^{2}$.

L'acide sulfhydrique produit, en réagissant sur l'acide opianique, un nouvel acide que M. Wœhler a nommé *sulfopianique*, qui a pour formule $C^{20}H^{8}O^{7}S^{2}$. Cet acide peut être considéré comme de l'acide opianique anhydre dans lequel deux équivalents d'oxigène sont remplacés par deux équivalents de soufre.

Lorsqu'on traite l'acide opianique par de l'acide azotique étendu ou par de l'oxide puce de plomb, on le transforme en un acide qui a été nommé *hémipinique*, et qui a pour composition $C^{10}H^{4}O^{5},HO$. Nous avons dit précédemment qu'en traitant de la narcotine par de l'acide sulfurique ou du peroxide de manganèse, on donnait naissance à une nouvelle base, la cotarnine. Cette base contient l'azote de la narcotine; elle a pour formule $C^{26}H^{13}AzO^{6}$, et forme avec les différents acides des sels qui peuvent cristalliser.

La narcotine, chauffée à 220°, dégage de l'ammoniaque, de l'acide carbonique, et laisse un résidu brun, poreux, constituant un véritable acide non azoté qui peut être représenté par $C^{48}H^{23}O^{17}$, et que M. Wœhler appelle *acide humopique*. Lorsqu'on chauffe de la narcotine avec une dissolution concentrée de potasse, elle réagit probablement sur les éléments de l'eau et se transforme en un nouvel acide qui a été nommé acide *narcotique*, qui peut, dans quelques cas, reproduire la narcotine. M. Blyth a reconnu qu'en traitant la narcotine par une faible proportion de bichlorure de platine, on donne naissance à une base qu'il nomme la *narcogénine*, qui a pour formule $C^{36}H^{19}AzO^{10}$. Lorsqu'on cherche à isoler cette

base, elle se décompose immédiatement en narcotine et en *cotarnine*.

Aux bases retirées de l'opium, il faut ajouter la *porphyroxine*, découverte par M. Merck et étudiée depuis par M. Riegel, qui l'a extraite de l'opium de Smyrne, et la *papavérine* découverte par M. Merck ; cette dernière base est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et dans l'alcool à froid ; plus soluble cependant dans ce dernier véhicule à chaud.

A côté des bases de l'opium, nous placerons la *chélidonine*, la *chélérythrine*, la *glaucine* et la *glaucopicrine*, qui ont été trouvées dans des plantes de la famille des papavéracées.

La chélidonine se trouve dans le chelidonium majus (grande chélidoine). Sa saveur est amère. Elle est solide, incolore, inodore, cristallisable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Elle est accompagnée, dans la grande chélidoine, d'une autre base que l'on a appelée *chélérythrine*, et qui a été découverte par MM. Probst et Polex. D'après les recherches de M. Schiel, cette base serait identique avec la sanguinarine que ce chimiste a trouvée dans la sanguinaire du Canada.

La glaucine et la glaucopicrine ont été découvertes par M. Probst dans la racine du glaucium luteum.

ALCALIS DES QUINQUINAS.

Les propriétés fébrifuges des quinquinas ont dû engager les chimistes à rechercher le principe actif de cette écorce.

Fourcroy et Vauquelin ont fait d'abord, dans ce but, quelques recherches qui sont restées sans résultat.

Le docteur Gomès (de Lisbonne) retira, le premier, des quinquinas, une substance cristallisée à laquelle il donna le nom de *cinchonin*.

En 1820, MM. Pelletier et Caventou reprirent le travail de Gomès et montrèrent que le cinchonin était une véritable base à laquelle ils donnèrent le nom de *cinchonine ;* ils prouvèrent, en outre, que tous les quinquinas ne contiennent pas la même base, et retirèrent du quinquina jaune la *quinine*, qui est devenue un médicament précieux pour la thérapeutique.

On trouve dans le commerce trois espèces principales de quinquinas :

Le *quinquina gris* peu employé en médecine, qui contient beaucoup de cinchonine et sert principalement à la préparation de cette base.

Le *quinquina jaune* sert exclusivement à la préparation de la quinine, et fournit jusqu'à 40 gram. de sulfate par kil. d'écorce.

C'est en analysant ce dernier quinquina que MM. Pelletier et Caventou firent la découverte de la quinine.

Le *quinquina rouge* dont le prix est très élevé. Cette écorce contient des proportions à peu près égales de quinine et de cinchonine. La qui-

nine et la cinchonine sont ordinairement accompagnées d'une troisième base, la *quinoïdine*, qui est isomérique avec la quinine.

Enfin, MM. Pelletier et Coriol ont extrait d'une écorce vendue comme quinquina, et venant d'Arica, une nouvelle base qu'ils ont nommée *aricine*.

M. Manzini a extrait de quelques espèces de quinquina blanc une base, la *cinchovatine*, qui, d'après M. Winckler, serait identique avec l'aricine.

QUININE. $C^{20}H^{12}AzO^{2}$.

On retire ordinairement cette base du sulfate de quinine que l'on se procure parfaitement pur dans le commerce. On fait dissoudre ce sel dans l'eau et on le précipite par l'ammoniaque; on obtient de la quinine que l'on dissout dans l'alcool, et l'on ajoute de l'eau jusqu'à ce que la liqueur devienne laiteuse. La quinine, qui était d'abord sous la forme de résine, peut, d'après l'observation de MM. Henry et Delondre, cristalliser facilement.

Cette base est peu soluble dans l'eau; il faut 400 parties d'eau froide et 250 parties d'eau bouillante pour dissoudre une partie de quinine; elle est soluble dans l'alcool et l'éther; elle présente les propriétés générales des alcalis organiques. Lorsque la quinine est cristallisée, elle retient trois équivalents d'eau qu'une température de 120° peut lui faire perdre.

Quand on la distille avec un excès de potasse, elle peut, d'après M. Gerhardt, se transformer en une nouvelle base liquide, plus lourde que l'eau, que ce chimiste a nommée *quinoléine* $C^{18}H^{7}Az$.

M. André a fait connaître une propriété de la quinine qui permet de la distinguer des autres bases organiques. Les sels de quinine étendus d'eau, et traités successivement par le chlore et l'ammoniaque, se colorent fortement en bleu légèrement verdâtre.

SELS DE QUININE.

L'oxalate, le tartrate, le citrate, le gallate, le tannate et l'iodate acide de quinine sont peu solubles.

Les sels de quinine solubles sont plus amers que les sels de cinchonine: ils sont précipités par les bichlorures de mercure et de platine, et par les sels d'argent.

Sulfates de quinine. L'acide sulfurique s'unit en deux proportions avec la quinine. On connaît un sulfate neutre $(C^{20}H^{12}AzO^{2}),SO^{3},8HO$, longtemps considéré comme un bisulfate, et un sulfate bibasique $(C^{20}H^{12}AzO)^{2},SO^{3},8HO$, qui avait été rangé parmi les sels neutres de quinine. Ce dernier sel est le plus important des sels de quinine, et presque le seul employé en médecine. Sa fabrication est devenue l'objet d'une industrie très considérable.

Sulfate de quinine du commerce ou *sulfate bibasique* $(C^{20}H^{12}AzO^{2})^{2},SO^{3},8HO$. Ce sel se présente en aiguilles blanches, soyeuses et flexibles, ou en lamelles déliées, aussi légères que la magnésie et d'une saveur très amère. Il est facilement fusible et répand une lueur phosphorescente, lorsque après l'avoir fondu, on le frotte dans l'obscurité. Il s'effleurit au contact de l'air et perd peu à peu les trois quarts de son eau de cristallisation.

Le sulfate de quinine est très peu soluble dans l'eau : il exige plus de sept cents parties d'eau pour se dissoudre à froid ; mais il suffit de trente parties d'eau bouillante pour en opérer la dissolution. Le sel neutre est beaucoup plus soluble ; aussi dans la préparation du sulfate de quinine faut-il éviter un excès d'acide sulfurique, et lorsqu'on a dépassé la proportion nécessaire pour former le sulfate basique, on ajoute à la solution une petite quantité d'alcali (potasse ou soude) qui détermine rapidement la formation et la cristallisation du sulfate de quinine basique.

On a proposé plusieurs méthodes différentes pour extraire la quinine des quinquinas et préparer le sulfate de quinine. Nous nous bornerons à indiquer le procédé que M. O. Henry a fait connaître.

On commence par réduire le quina jaune en poudre grossière. On le fait bouillir avec dix parties d'eau ; on ajoute 12 p. 100 d'acide sulfurique, ou mieux 25 p. 100 d'acide chlorhydrique, on filtre la liqueur à travers une toile et on épuise complétement l'écorce avec une nouvelle quantité de liqueur acide jusqu'à ce qu'elle n'ait plus de saveur. On laisse alors refroidir la décoction et on la traite par un excès de chaux, qui précipite la quinine, la cinchonine et la matière colorante. Le précipité, qui est excessivement hydraté, est soumis à une pression graduée, séché, pulvérisé et traité ensuite par l'alcool bouillant qui dissout la quinine.

Les liqueurs alcooliques sont distillées aux trois quarts ; on traite le résidu par un faible excès d'acide sulfurique ; la liqueur ne tarde pas à cristalliser et abandonne des cristaux de sulfate de quinine brut.

Souvent on purifie ce sel en le faisant dissoudre dans de l'alcool en présence du charbon animal ; dans quelques cas, on est obligé de décomposer le sulfate de quinine par la chaux, de traiter le précipité de nouveau par l'alcool et de le faire cristalliser après l'avoir neutralisé par l'acide sulfurique. Les cristaux sont desséchés à l'étuve ; pour éviter leur efflorescence, on doit opérer la dessiccation à une température assez basse.

Les eaux-mères sont précipitées par l'ammoniaque qui en sépare de la cinchonine et de la quinine : le précipité est dissous dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique et décoloré par le charbon animal. La dissolution, convenablement rapprochée, fournit par le refroidissement une nouvelle quantité de sulfate de quinine.

On peut, dans la préparation précédente, obtenir à volonté du sulfate neutre ou basique en faisant varier les proportions d'acide. On a vai-

nement tenté de remplacer l'alcool par l'essence de térébenthine dans la fabrication du sulfate de quinine.

Le sulfate de quinine est quelquefois mêlé par fraude à du sulfate de chaux, de l'acide borique, du sucre, des acides gras, de l'amidon, de la salicine, etc.

Pour constater la présence d'une matière inorganique dans ce sel, il suffit d'en brûler une petite quantité sur une lame de platine. Le sulfate de quinine ne doit laisser aucune trace de résidu lorsqu'il est pur.

Quand le sulfate de quinine est altéré par de l'acide stéarique, le mélange n'est pas entièrement soluble dans l'eau même acidulée; le sel de quinine se dissout seul et laisse un résidu dont la nature est facile à apprécier.

La salicine se colore en rouge lorsqu'on la chauffe légèrement avec de l'acide sulfurique concentré. Si la proportion est considérable dans le sulfate de quinine, on peut mettre à profit cette propriété pour reconnaître sa présence; mais lorsque cette proportion n'excède pas 10 p. 100, il vaut mieux dissoudre le mélange dans six fois son poids d'acide sulfurique concentré et ajouter douze parties d'eau qui déterminent la précipitation de la salicine à l'état de pureté.

Lorsqu'enfin le sulfate de quinine est mélangé à du sucre, on reconnaît la présence de ce corps à l'odeur caractéristique de caramel que prend le mélange quand on le brûle; on peut du reste, pour plus de certitude, traiter le sulfate de quinine fraudé, par de la barite qui précipite à la fois les deux éléments du sulfate de quinine; on enlève l'excès de barite par un courant d'acide carbonique, et il ne reste plus dans la liqueur que du sucre que l'on reconnait à tous ses caractères.

Sulfate de quinine neutre. $C^{20}H^{12}AzO^2,SO^3,8HO$. On obtient ce sel en traitant le sulfate basique par un léger excès d'acide. Il cristallise en petits prismes rectangulaires ou en aiguilles allongées, soyeuses, présentant l'aspect de l'amiante. Il se distingue du sulfate de quinine du commerce (sel basique) par une réaction acide et une solubilité beaucoup plus grande. Il forme, avec le sulfate de sesqui-oxide de fer, un sel double cristallisé en octaèdres semblables à ceux de l'alun.

CINCHONINE. $C^{20}H^{12}AzO$.

La formule de la cinchonine présente, avec celle de la quinine, un rapprochement curieux; on voit, en effet, que ces deux bases ne diffèrent que par un équivalent d'oxigène.

On peut obtenir la cinchonine en traitant immédiatement le quinquina gris; mais ordinairement cette base est mélangée à la quinine. Pour séparer ces deux bases on les tranforme en sulfates, on évapore leur dissolu-

tion ; le sulfate de quinine cristallise en premier lieu ; on précipite la liqueur par l'ammoniaque et on fait cristalliser la cinchonine dans l'alcool.

Pour séparer la quinine de la cinchonine, on emploie aussi l'éther qui ne dissout pas cette dernière base.

La cinchonine cristallise en gros prismes quadrilatères qui réfractent fortement la lumière ; elle est presque sans saveur, à peine soluble dans l'eau bouillante ; lorsqu'on la soumet à l'action de la chaleur, elle se volatilise sans se décomposer ; elle cristallise avec la plus grande facilité dans l'alcool ; cette propriété la distingue de la quinine.

Lorsqu'on soumet la cinchonine à la distillation en présence de la potasse, elle donne abondamment de la quinoléine.

La cinchonine est moins fébrifuge que la quinine.

En traitant par le chlore ou par le brome une dissolution chaude et concentrée de chlorhydrate de cinchonine, M. Laurent a constaté qu'une certaine quantité d'hydrogène pouvait être remplacée par une quantité équivalente de chlore ou de brome. Il a obtenu ainsi deux nouveaux alcalis chlorés et bromés.

La cinchonine chlorée se combine à l'acide bromhydrique, et la cinchonine bromée à l'acide chlorhydrique : il se forme ainsi deux corps qui sont à la fois *isomères* et *isomorphes*, et qui ne sont pourtant pas identiques, car la potasse sépare de l'un de ces sels de la cinchonine chlorée et de l'autre la cinchonine bromée. M. Laurent a proposé d'exprimer les relations de cet ordre par le nom d'*isoméro-morphisme*.

Pour isoler la cinchonine chlorée, on traite son chlorhydrate par l'ammoniaque : la base forme alors un dépôt léger et floconneux qui, dissous dans l'alcool bouillant, cristallise en aiguilles microscopiques. Le brome agit comme le chlore sur les sels de cinchonine.

ARICINE. $C^{20}H^{12}AzO^3$. (CINCHOVATINE.)

Cette base contient la même proportion de carbone, d'hydrogène et d'azote que la quinine et la cinchonine, et ne diffère de ces dernières que par l'oxigène.

Les partisans des radicaux organiques pourraient considérer les trois bases retirées des quinquinas comme provenant de l'oxidation d'un même radical. Toutefois, les trois oxides de ce radical ne seraient pas soumis aux règles que suivent les oxides métalliques, car, en considérant la quinine comme étant un bi-oxide, et l'aricine comme un tritoxide du radical commun $C^{20}H^{12}Az$, la première de ces bases devrait prendre pour former des sels deux fois et la seconde trois fois autant d'acide que le protoxide $(C^{20}H^{12}Az)O$, qui est la cinchonine ; tandis qu'au contraire elles prennent moins d'acide que la cinchonine.

L'aricine est peu soluble dans l'eau ; elle est soluble dans l'alcool et

l'éther ; elle est très fusible et ne se volatilise pas : sous ce rapport, elle diffère complétement de la cinchonine.

Lorsqu'on traite l'aricine par l'acide azotique, elle donne une coloration verdâtre.

L'aricine peut se combiner avec les acides, et former des sels cristallisables qui ont été jusqu'ici peu étudiés. Cette base est identique avec la *cinchovatine*, trouvée par M. Manzini dans l'écorce du *cinchona ovata* ou china de Jaen.

D'après M. Peretti, on peut extraire du *china pitoxa* une base qui a été nommée *pitoxine*. Cette base n'est pas amère; elle fond vers 120°, et se sublime ensuite en aiguilles fines.

M. Gruner a trouvé dans le quina de Carthagène une base cristalline.

Le *china nova* contiendrait aussi, d'après M. Gruner, un alcaloïde particulier.

M. Mill a désigné sous le nom de *blanquinine* un alcali organique qui existe dans l'écorce du *cinchona ovifolia*.

M. Winckler a trouvé dans un quina de Para une base végétale, qu'il a appelée *paricine*.

La *pseudoquinine*, découverte par M. Mengarduque, est un alcaloïde qui vient encore se placer ici.

Les quinquinas du commerce fournissent par kilogr. les quantités de sulfate de quinine et de cinchonine indiquées ci-après :

Quinquina calisaya (jaune). . . .	30 à 40 grammes sulfate de quinine.
Quinquina gris de Loxa	12 à 16 grammes sulfate de cinchonine.
— de Lima.	11 à 12 grammes, *idem*.
Quinquina rouge vif.	15 à 16 grammes sulfate de quinine. 8 à 9 grammes sulfate de cinchonine.
— rouge pâle.	12 grammes sulfate de quinine. 8 grammes sulfate de cinchonine.
Quinquina Carthagène spongieux.	3 à 4 grammes, *idem*.

SOLANINE. $C^{84}H^{68}AzO^{28}$.

Cette base a été découverte par M. Desfosses dans la pomme de terre et particulièrement dans les germes ; elle existe dans la douce-amère, et probablement dans d'autres solanées.

Elle se dépose d'une dissolution alcoolique en prismes quadrangulaires aplatis ; sa saveur est âcre, amère et nauséabonde. Elle agit sur l'économie animale comme tous les poisons narcotiques. Sa réaction est faiblement alcaline. Elle forme, avec plusieurs acides, et principalement avec l'acide sulfurique, des sels cristallisés.

STRYCHNINE. $C^{44}H^{24}Az^{2}O^{8}$.

La strychnine est presque toujours accompagnée d'une autre base qui porte le nom de brucine. Elle existe dans plusieurs genres de strychnos : on la trouve dans la noix vomique, la fève Saint-Ignace, le bois de couleuvre. On a rencontré cette base dans une préparation vénéneuse qui porte le nom d'*upas tieuté*, dont se servent les Indiens de la province de Caracas pour empoisonner leurs flèches.

La strychnine fut isolée pour la première fois, en 1818, par MM. Pelletier et Caventou. D'après ces chimistes, la strychnine serait ordinairement combinée dans les végétaux avec un acide particulier qu'ils ont nommé acide *igazurique*, mais qui pourrait bien être l'acide lactique.

On prépare la strychnine en faisant bouillir de la noix vomique avec de l'eau acidulée ; on filtre et on précipite la liqueur par de la chaux ; le précipité est un mélange de strychnine et de brucine ; on le reprend par l'alcool, qui, par une évaporation convenable, laisse cristalliser la strychnine et retient la brucine en dissolution.

La strychnine cristallise en octaèdres ou en prismes à quatre pans terminés par des pyramides à quatre faces. Sa saveur est métallique et d'une amertume insupportable. Une liqueur qui ne contient que $\frac{1}{600000}$ de strychnine, possède encore une saveur caractéristique. Cette base n'est ni fusible ni volatile ; elle est à peine soluble dans l'eau ; elle exige pour se dissoudre 2500 parties d'eau bouillante et 7000 parties d'eau froide. La strychnine est peu soluble dans l'alcool et l'éther. Elle donne de la quinoléine lorsqu'on la distille avec une dissolution concentrée de potasse. On doit considérer la strychnine comme une des substances les plus vénéneuses que l'on connaisse ; elle exerce une action stimulante sur la moelle épinière et produit des attaques de tétanos. On emploie, en médecine, la strychnine dans certains cas de paralysie à la dose d'un douzième de grain.

Les sels de strychnine, qui sont plus solubles que la strychnine, sont aussi plus vénéneux.

M. Marchand a fait connaître une réaction caractéristique de la strychnine. Cette base, arrosée avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré pur ou mêlé de composé nitreux, ne change pas de couleur ; mais si on ajoute la plus petite quantité d'oxide puce au mélange, la liqueur prend aussitôt une belle couleur bleue qui passe rapidement par le violet et le rouge au jaune pur. Selon M. Otto, une dissolution de strychnine dans l'acide sulfurique à laquelle on ajoute du bichromate de potasse, produit sur le champ une liqueur violette d'une teinte beaucoup plus vive qu'avec l'acide plombique.

La strychnine peut former avec les acides des sels parfaitement cristallisés. On connait même le carbonate de strychnine. Elle forme

avec le chlorure de platine un sel double = $C^{44}H^{24}Az^{2}O^{8},HCl + PtCl^{2}$.

Lorsqu'on traite la strychnine par un mélange de chlorate de potasse et d'acide sulfurique, on peut, d'après M. Rousseau, transformer cette base en un nouvel acide qui a reçu le nom d'*acide strychnique*.

Si on traite une dissolution concentrée de chlorhydrate de strychnine par le brome, et si on verse dans la liqueur ainsi obtenue de l'ammoniaque, il se forme un précipité blanc soluble dans l'alcool et qui se combine avec l'acide chlorhydrique : c'est la *strychnine monobromée*.

Une solution chaude de chlorhydrate de strychnine, traitée par le chlore, donne une liqueur qui, filtrée, laisse déposer par l'addition de l'ammoniaque de la *strychnine chlorée*.

BRUCINE. $C^{46}H^{26}Az^{2}O^{8},8HO$.

La découverte de la brucine est due à MM. Pelletier et Caventou.

Pour séparer la strychnine de la brucine, on se fonde sur la solubilité de cette dernière base dans l'alcool.

La brucine cristallise en prismes droits à base rhomboïdale ; elle est plus soluble dans l'eau que la strychnine ; elle se dissout dans 500 parties d'eau bouillante et 800 d'eau froide.

Elle est insoluble dans l'éther et très soluble dans l'alcool ; elle est moins vénéneuse que la strychnine ; on la distingue, du reste, facilement de cette dernière base : elle est, en effet, colorée en rouge de sang par l'acide azotique. Cette liqueur rouge devient violette par le chlorure d'étain. La brucine peut aussi prendre une teinte bleue sous l'influence du brome.

D'après M. Gerhardt, l'acide azotique, agissant sur la brucine, donne naissance à de l'éther azoteux. La formation de cet éther est accompagnée de celle d'une matière d'un rouge orangé, cristallisable, que M. Laurent a appelé *cacothéline*. D'après M. Liebig, le liquide volatil, produit par l'action de l'acide azotique sur la brucine, ne serait pas de l'éther nitreux. Ce point curieux de l'histoire des éthers et des alcalis végétaux n'est donc pas encore définitivement éclairci.

En traitant une solution aqueuse de sulfate de brucine par de l'alcool bromé, et précipitant par l'ammoniaque la liqueur ainsi obtenue, il se forme un dépôt de *brucine bromée* (Laurent).

BASES DU PEGANUM HARMALA.

Les graines du peganum harmala contiennent, suivant M. Fritzsche, deux alcalis végétaux : l'harmaline, qui avait été découverte dans ces graines par M. Gœbel, et l'harmine.

HARMALINE. $C^{27}H^{14}Az^2O^2$ ET HARMINE. $C^{27}H^{12}Az^2O^2$.

A l'état de pureté, l'harmaline est incolore. Cette base cristallise en paillettes nacrées, peu solubles dans l'eau, dans l'éther, très solubles dans l'alcool bouillant.

Pour l'obtenir, on traite les graines du peganum par de l'eau salée aiguisée d'acide sulfurique; on fait passer l'harmaline et l'harmine à l'état de chlorhydrates, qui se précipitent. On recueille le précipité sur un filtre, on le lave avec de l'eau salée, puis on le fait dissoudre dans l'eau pure. La liqueur est traitée par le charbon qui la décolore. On obtient ainsi une solution qu'on précipite à 60 ou 80° par l'ammoniaque. Ce réactif n'est ajouté que successivement, et la différence de solubilité entre l'harmaline et l'harmine permet de séparer ces deux bases.

On purifie ensuite chacune des bases séparément en les faisant passer à l'état de chlorhydrate, en ayant soin de laisser la base en excès : la matière colorante reste avec la partie de l'alcaloïde qui n'a pas été dissoute dans l'acide chlorhydrique.

M. Fritzsche a analysé le chlorure d'harmaline, le chloroplatinate, le bromure, le cyanure, le sulfate, le phosphate, le bichromate d'harmaline. L'harmaline existe dans les graines à l'état de phosphate.

Lorsqu'on chauffe le bichromate d'harmaline au-dessus de 120°, il se change en *harmine* $C^{27}H^{12}Az^2O^2$. Un mélange à parties égales d'acide chlorhydrique et d'alcool, auquel on a ajouté un peu d'acide azotique, produit la même métamorphose.

L'harmine cristallise en aiguilles incolores ; elle est presque insoluble dans l'eau, très peu soluble à froid dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide cyanhydrique se combine directement avec l'harmaline pour former une nouvelle base, que M. Fritzsche a appelé *hydrocyanharmaline* $C^{27}H^{14}Az^2O^2CyH$. L'hydrocyanharmaline s'obtient en dissolvant à chaud de l'harmaline dans de l'acide cyanhydrique étendu d'alcool et filtrant la liqueur. Elle est très instable et a beaucoup de tendance à se décomposer en acide cyanhydrique et en alcool. Cependant, à l'état cristallisé, elle ne s'altère pas à l'air.

Lorsqu'on ajoute de l'alcool à une dissolution aqueuse de sulfate d'harmaline, et qu'on y verse de l'acide azotique concentré, on obtient un précipité qui est un sulfate d'une nouvelle base, la *chrysoharmine*, qui a une couleur jaune d'or.

Enfin, par la réaction lente de l'alcool sur les graines de peganum, il se produit une base d'une belle couleur rouge pourpre, que M. Gœbel avait appelée *harmala*, et que M. Fritzsche a désignée sous le nom de *porphyrharmine*.

BERBÉRINE. $C^{42}H^{18}AzO^{9}$.

La berbérine a été découverte par MM. Buchner et Herberger : elle a été depuis étudiée par M. Fleitmann, qui a constaté le premier ses propriétés alcalines. Elle constitue la matière colorante de l'épine-vinette.

La berbérine, déposée de sa solution aqueuse, se présente sous forme d'aiguilles jaunes déliées. Elle fond à 120°. Elle ne ramène pas au bleu le papier de tournesol rougi. Les sels de berbérine sont jaunes et cristallisent facilement : ils sont inaltérables à l'air.

BÉBÉÉRINE. $C^{35}H^{20}AzO^{6}$.

M. Rodie a prouvé, le premier, que l'écorce de bébééru contenait un principe basique dont le sulfate pouvait être employé contre les fièvres intermittentes. M. Maclagan a repris cette étude et a trouvé dans cette écorce deux bases, dont l'une, la *bébéérine*, est soluble dans l'éther, et dont l'autre, la *sépéérine*, est insoluble dans ce réactif.

La bébéérine est jaune-citron, amorphe ; elle a une réaction alcaline très prononcée.

ALCALIS LIQUIDES ET VOLATILS.

On avait annoncé depuis longtemps que les matières azotées neutres donnaient naissance, par leur distillation, à des alcalis organiques volatils.

MM. Runge et Hoffmann ont examiné cette question dans ces derniers temps et sont parvenus à retirer de l'huile de houille trois alcalis volatils particuliers.

Les huiles qui proviennent de la distillation de la houille peuvent être divisées en huiles plus lourdes et en huiles plus légères que l'eau.

Les bases se trouvent dans l'huile pesante.

Pour préparer les deux bases que M. Hoffmann nomme *kyanol* ou *aniline* et *leukol* ou *quinoléine*, on sature l'huile de houille, plus lourde que l'eau, par du gaz chlorhydrique ; on traite l'huile par l'eau qui dissout les chlorhydrates d'aniline et de leukol, et on décompose ces deux sels par la chaux.

On obtient ainsi un mélange des deux alcalis liquides qu'on soumet à la distillation ; l'aniline distille en premier lieu et le leukol passe à la fin de la distillation.

KYANOL OU ANILINE. $C^{12}H^{7}Az$.

Cet alcali se produit dans un grand nombre de circonstances ; il a été nommé successivement *cristallin* par M. Unverdorben, *aniline* par M. Fritzsche, et *benzidame* par M. Zinin.

L'aniline se forme :

1° En chauffant dans un tube fermé de l'acide phénique saturé d'ammoniaque ; c'est ce qui la fait considérer à juste titre comme l'amide de l'acide phénique ;

2° Dans l'action de la potasse alcoolique ou du sulfhydrate d'ammoniaque sur le nitro-benzène (M. Zinin) ;

3° Dans la distillation de l'acide anthranilique et de l'acide carbanilique qui se dédoublent en acide carbonique et en aniline (MM. Fritzsche et Chancel) ;

4° Dans l'action de la potasse sur l'indigo ou sur l'isatine ;

5° Dans la distillation de la chaux avec le nitro-benzoène ou la salicylamide.

On obtient surtout l'aniline avec facilité en chauffant avec un excès de potasse l'indigo qui donne ainsi de 18 à 20 p. 100 d'aniline.

L'aniline est liquide, incolore ; elle ne se solidifie pas à — 20° ; elle forme sur le papier des taches qui disparaissent par la chaleur, elle bout à 182° ; elle est peu soluble dans l'eau, et soluble en toute proportion dans l'alcool et l'éther. Sa densité de vapeur, déterminée par M. Barral, est de 3,022.

La formule $C^{24}H^{14}Az^{2}$ correspond à 4 volumes d'aniline.

La saveur de l'aniline est brûlante : cette base est plus lourde que l'eau ; sa densité est de 1,028. Lorsqu'on l'expose à l'air, elle se résinifie et verdit le sirop de violettes.

D'après M. Laurent, l'aniline n'exerce aucune action sur la lumière polarisée.

L'aniline dissout à chaud le soufre, le phosphore ; elle paraît vénéneuse ; elle est sans action sur le papier de tournesol.

Quand on retire l'aniline de sa combinaison avec l'acide oxalique, on obtient un hydrate qui a pour formule : $C^{12}H^{7}Az,HO$.

L'aniline colore en bleu les hypochlorites alcalins. Cette réaction est caractéristique. Cette base paraît être vénéneuse ; elle forme des sels cristallisés avec les différents acides, et précipite le chlorure de mercure.

Suivant M. Raewsky, l'aniline peut donner des composés platiniques analogues aux composés ammoniaco-platiniques.

Ce chimiste a obtenu :

1° Un sel violet correspondant au sel vert de Magnus : $PtCl,C^{12}H^{7}Az$;

2° Un sel rose correspondant au sel de Reiset : $PtCl^{2},C^{12}H^{7}Az$;

3° Un sel grenat qui constitue le chlorhydrate du sel violet : $PtCl,C^{12}H^{7}Az,HCl$.

Le bichlorure de platine forme en outre, avec le chlorure d'aniline, un composé qui a pour formule : $PtCl^{2},C^{12}H^{7}Az,HCl$.

M. Gerhardt a démontré que dans ses réactions l'aniline se comportait exactement comme l'ammoniaque ; il a obtenu, en effet, des composés

qui correspondent aux amides de la série ammoniacale, et qui ne diffèrent des sels d'aniline que par de l'eau.

M. Gerhardt a obtenu ainsi :

1° De l'*oxanilide* $C^2O^2,C^{12}H^6Az$ en soumettant à la distillation de l'oxalate d'aniline ;

2° De la *formanilide* $C^2HO^2,C^{12}H^6Az$;

3° De la *benzanilide* $C^{14}H^5O^2.C^{12}H^6Az$ en mélangeant du chlorure de benzoïle et de l'aniline ;

4° L'acide *sulfanilique* $S^2O^5,C^{12}H^6Az$ correspondant à l'acide oxamique C^4O^5,AzH^2 ; l'acide sulfanilique se produit dans la distillation du sulfate d'aniline.

M. Hoffmann a reconnu que dans la réaction du sulfure de carbone sur l'aniline, il s'élimine de l'acide sulfhydrique et il se produit de la *sulfocarbanilide* $CS,C^{12}H^6Az$.

Si l'on fait réagir sur ce corps de la potasse alcoolique, le soufre se trouve remplacé par de l'oxigène, et l'on obtient la *carbanilide* $CO,C^{12}H^6Az$.

Le chlorure de cyanogène, l'eau et l'aniline ont donné à M. Laurent la *chlorocyanilide* $C^6Az^3Cl,C^{24}H^{12}Az^2$.

En faisant réagir du fluorure de silicium sur de l'aniline, MM. Laurent et Delbos ont obtenu la *fluosilicanilide*.

Aux anilides précédemment citées, nous ajouterons les suivantes obtenues par MM. Laurent, Gerhardt et Cahours.

ACIDES ANILIDIQUES CORRESPONDANT AUX ACIDES AMIDIQUES.

1° Acide oxanilique. . . . . = $C^4O^5,C^{12}H^6Az,HO$;
2° Acide succinanilique. . . = $C^8H^4O^5,C^{12}H^6Az,HO$;
3° Acide phtalanilique . . . = $C^{16}H^4C^5,C^{12}H^6Az,HO$;
4° Acide subéranilique . . . = $C^{16}H^{12}O^5,C^{12}H^6Az,HO$;
5° Acide camphoranilique . = $C^{21}H^{14}O^5,C^{12}H^6Az,HO$.

ANILIDES CORRESPONDANT AUX AMIDES.

1° Succinanilide . . . . = $C^{32}H^{16}Az^2O^4$;
2° Subéranilide . . . . = $C^{40}H^{24}Az^2O^4$;
3° Oxaluranilide. . . . = $C^{18}H^9Az^3O^6$;
4° Anisanilide. . . . . = $C^{28}H^{13}AzO^4$;
5° Benzilanilide. . . . = $C^{40}H^{17}AzO^4$;
6° Cinnamanilide . . . = $C^{30}H^{13}AzO^2$;
7° Cuminanilide. . . . = $C^{20}H^{17}AzO^2$.

ANILES CORRESPONDANT AUX NITRILES.

1° Succinanile. . . . . = $C^{20}H^9AzO^4$;
2° Phtalanile . . . . . . = $C^{28}H^9AzO^4$;
3° Camphoranile . . . = $C^{32}H^{19}AzO^4$.

MM. Hoffmann et Muspratt ont prouvé que l'aniline se prêtait parfaitement aux phénomènes de substitution et donnait des corps dans lesquels l'hydrogène de l'aniline était remplacé par du chlore, du brome, de l'acide hypo-azotique, etc. Lorsque la substitution n'a pas été poussée trop loin, les corps dérivés de l'aniline restent basiques. Ainsi les composés $C^{12}H^{6}ClAz$, $C^{12}H^{6}BrAz$, $C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az$, sont des bases et se combinent aux acides pour former des sels, tandis que les corps $C^{12}H^{5}Br^{2}Az$,— $C^{12}H^{4}Br^{3}Az$,$C^{12}H^{4}Cl^{3}Az$,—$C^{12}H^{4}ClBr^{2}Az$, ont perdu leur propriétés basiques.

Pour obtenir les corps précédents qui dérivent de l'aniline par substitution, MM. Hoffmann et Muspratt n'ont pas fait agir seulement le chlore ou l'acide azotique sur l'aniline, mais ils ont soumis à l'influence des alcalis la chlorisatine, la bromisatine, etc., qui, en se décomposant, ont donné de la chloraniline, de la bromaniline.

CHLORANILINE. $C^{12}H^{6}ClAz$.

La chloraniline a été découverte par M. Hoffmann. Elle est peu soluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther, l'esprit de bois, l'acétone, le sulfure de carbone, les huiles grasses et les huiles essentielles. Ses cristaux ont la forme d'octaèdres réguliers; son odeur est agréable, son goût aromatique et brûlant. Elle est très volatile : son action sur les couleurs végétales est nulle.

M. Hoffmann a examiné les sels suivants :

Sulfate de chloraniline.	$C^{12}H^{6}ClAz,SO^{3},HO$
Bi-oxalate de chloraniline . . .	$C^{12}H^{6}ClAz,2C^{2}O^{3},HO + 2Aq$
Hydrochlorate de chloraniline.	$C^{12}H^{6}ClAz,HCl$
Chloroplatinate de chloraniline	$C^{12}H^{6}ClAz,HCl + Cl^{2}Pt$.

La chloraniline s'obtient en traitant la chlorisatine par la potasse. Sous l'influence d'un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique, elle produit d'abord de l'acide chlorophénisique et ensuite du *chloranile*.

Par l'action du chlore, elle donne de l'acide chlorophénisique et de l'*aniline trichlorée* $C^{12}H^{4}Cl^{3}Az$, qui est une substance neutre.

Le brome, en réagissant sur la chloraniline, donne de la *chlorodibromaniline* qui a pour formule $C^{12}H^{4}ClBr^{2}Az$.

La chaux anhydre transforme la chloraniline en aniline.

ANILINE BICHLORÉE. $C^{12}H^{5}Cl^{2}Az$.

La découverte de l'aniline bichlorée est due à M. Hoffmann, qui l'a obtenue en faisant réagir la potasse sur la bichlorisatine.

BROMANILINE. $C^{12}H^6BrAz$.

La bromaniline est incolore, cristallise en octaèdres réguliers : à 50°, elle se transforme en une huile violette qui, en se solidifiant, fait tomber le thermomètre à 16°. On l'obtient par l'action de la potasse sur la bromisatine. M. Hoffmann, qui l'a obtenue le premier, a étudié les sels suivants :

Oxalate de bromaniline	$C^{12}H^6BrAz,C^2O^3 + HO$
Hydrochlorate de bromaniline . .	$C^{12}H^6BrAz,HCl$
Chloroplatinate de bromaniline .	$C^{12}H^6BrAz,HCl + PtCl^2$.

ANILINE BIBROMÉE $C^{12}H^5Br^2Az$.

L'aniline bibromée a été étudiée, pour la première fois, par M. Hoffmann. Cette base cristallise en prismes quadrilatères : elle est peu soluble dans l'eau bouillante, et fond entre 50 et 60°. Ses combinaisons avec les acides présentent peu de stabilité. On l'obtient en traitant la bibromisatine par la potasse.

Bromaniloïde. On obtient, par l'action du brome sur l'aniline, la bromaniline et la bibromaniline, une substance neutre $C^{12}H^4Br^3Az$, que M. Fritzsche avait appelée *bromaniloïde*, et que M. Hoffmann a nommée *aniline tribromée*.

IODANILINE.

L'iode se dissout dans l'aniline en produisant un liquide coloré en brun qui contient de l'iodhydrate d'aniline, et une base iodée, l'*iodaniline*, que l'ammoniaque précipite de sa dissolution dans l'acide chlorhydrique et dans laquelle un équivalent d'iode remplace un des équivalents d'hydrogène de l'aniline. Cette nouvelle base iodée, découverte et étudiée par M. Hoffmann, a pour formule $C^{12}H^6IAz$. Elle a beaucoup d'analogie avec l'aniline, et surtout avec la chloraniline et la bromaniline : son odeur est vineuse et agréable, sa saveur aromatique et brûlante ; elle est à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, l'acétone et les huiles grasses.

M. Hoffmann s'est assuré que, contrairement aux prévisions de la théorie, elle présente des formes incompatibles avec celles de la chloraniline et de la bromaniline : les cristaux d'iodaniline sont prismatiques et, après avoir été fondus et solidifiés, ils ne donnent pas, comme ceux de chloraniline et de bromaniline, des clivages octaédriques.

Les sels d'iodaniline cristallisent avec la même facilité que ceux d'aniline ; ils sont en général moins solubles que ces derniers. L'iodaniline est une base moins énergique que l'aniline ; celle-ci la déplace de ses diverses combinaisons salines. Elle précipite l'alumine de ses sels.

Le chlore donne avec l'iodaniline les mêmes produits qu'avec l'aniline, c'est-à-dire de la trichloraniline et de l'acide chlorophénésique.

Le brome se comporte d'une manière semblable et produit dans une dissolution alcoolique d'iodaniline, une masse cristalline de tribromaniline pure. Ces résultats sont analogues à ceux qu'a fait connaître M. Bouchardat sur l'iodoforme ; il a montré que cette combinaison se transforme en chloroforme ou en bromoforme, quand on la traite par le chlore ou par le brome.

D'après M. Hoffmann et M. Kolbe, l'amalgame de potassium ramène facilement la chloraniline et la bromaniline à l'état d'aniline.

CYANILINE. $CyC^{12}H^7Az$.

Le cyanogène n'élimine pas l'hydrogène de l'aniline ; d'après M. Hoffmann, il se combine directement avec elle et produit un nouvel alcali organique, la *cyaniline*, dans lequel les principaux caractères de l'aniline ne sont pas altérés.

La cyaniline est incolore, inodore, insipide; elle se dépose de l'alcool sous forme de petites lames cristallines minces, douées d'un éclat argentin particulier. L'eau ne la dissout pas. Son point de fusion est environ de 220° centigrades. On l'obtient par l'action directe du cyanogène sur l'aniline. Les principaux sels à base de cyaniline sont :

Chlorhydrate de cyaniline	$CyC^{12}H^7Az,HCl$
Bromhydrate de cyaniline	$CyC^{12}H^7Az,HBr$
Iodhydrate de cyaniline	$CyC^{12}H^7Az,HI$
Azotate de cyaniline	$CyC^{12}H^7Az,AzO^5$
Chloroplatinate de cyaniline . . .	$CyC^{12}H^7Az,HCl,PtCl^2$
Chloro-aurate de cyaniline. . . .	$CyC^{12}H^7Az,HCl,Au^2Cl^3$.

NITRANILINE. $C^{12}H^6(AzO^4)Az$.

MM. Hoffmann et Muspratt, en faisant réagir le sulfhydrate d'ammoniaque sur le binitrobenzide, ont obtenu une base qui représente de l'aniline dans laquelle un équivalent de vapeur hypo-azotique a pris la place d'un équivalent d'hydrogène : ils ont appelé cette base *nitraniline*.

La nitraniline cristallise en aiguilles jaunes ; elle fond à 110°, bout à 285° et se volatilise sans décomposition. Elle est presque insoluble dans l'eau froide et se dissout assez facilement dans l'eau bouillante. MM. Hoffmann et Muspratt ont examiné le chlorhydrate, le chloroplatinate et le bioxalate de nitraniline.

Si on laisse se prolonger l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le binitrobenzide, on n'obtient plus de nitraniline, mais bien une nouvelle base que M. Zinin a appelée *semibenzidame*, et qui a pour formule $C^6H^4Az^2$.

MÉLANILINE. $C^{26}H^{13}Az^3$.

L'action du chlorure et du bromure de cyanogène sur l'aniline a donné à M. Hoffmann un nouvel alcaloïde, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'éther, l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone, le sulfure de carbone, etc., et qu'il a appelé *mélaniline*. La mélaniline est inodore, elle fond entre 120 et 130°; sa solution alcoolique a une odeur amère, persistante. L'eau de chlore, ajoutée peu à peu, transforme le chlorhydrate de mélaniline en *chlorhydrate de mélaniline bichlorée* $C^{26}H^{11}Cl^2Az^3HCl$. L'action du brome est analogue à celle du chlore; on obtient ainsi la *mélaniline bibromée* $C^{26}H^{11}Br^2Az^3$, qui se dépose de sa solution alcoolique en paillettes blanches, presque insolubles dans l'eau, fort solubles dans l'éther. La *mélaniline bi-iodée* s'obtient indirectement par l'action du chlorure de cyanogène sur une solution éthérée d'aniline iodée.

La *mélaniline binitrée* $C^{26}H^{11}(AzO^4)^2Az^3$ se produit aussi indirectement par l'action du chlorure de cyanogène sur l'aniline nitrée.

M. Hoffmann obtient la *bicyamélaniline* par l'action directe du cyanogène sur l'aniline. Elle a pour formule $Cy^2C^{26}H^{13}Az^3$.

LEUKOL OU QUINOLÉINE. $C^{18}H^7Az$.

Le *leukol* a été découvert par M. Runge dans le goudron de houille. M. Hoffmann a reconnu que cette substance jouissait de propriétés alcalines; M. Gerhardt a constaté l'identité du leukol avec la *quinoléine* qu'il avait lui-même découverte en distillant un certain nombre d'alcalis organiques avec la potasse.

Cette base est liquide, incolore, d'une odeur désagréable, d'une saveur amère et brûlante. Elle est très combustible. Un froid de —20° ne la solidifie pas. Elle se résinifie à l'air. Elle est à peine soluble dans l'eau, soluble au contraire en toutes proportions dans l'éther, l'alcool, l'esprit de bois, les huiles fixes et volatiles. Elle entre en ébullition à 239°. Sa densité est de 1,081. Elle ne colore pas les hypochlorites alcalins, et ne forme pas avec les acides de sels cristallisables.

Les sels de quinoléine sont précipités par les bichlorures de mercure et de platine et forment des composés cristallins.

La quinoléine produit avec l'eau un hydrate qui a pour composition $C^{18}H^7Az,3HO$. Cet hydrate, chauffé à 100°, perd deux équivalents d'eau et devient $C^{18}H^7Az,HO$.

Elle forme avec le sulfate de cuivre un précipité bleu de ciel, qui ne change pas de couleur par l'ébullition; l'hypermanganate de potasse décompose la quinoléine comme l'aniline, en acide oxalique et en ammoniaque; mais le caractère le plus saillant de la quinoléine con-

siste dans la propriété de résister sans se décomposer à une chaleur très élevée ; la formation même de la quinoléine dans les appareils distillatoires de fabriques de gaz pouvait faire prévoir cette grande résistance à l'action de la chaleur.

PYRRHOL. — PICOLINE. — PÉTININE.

M. Runge a encore signalé dans le goudron de charbon de terre un troisième alcali organique, le *pyrrhol*, et plus récemment, M. Anderson a fait connaître un quatrième alcali contenu dans les mêmes goudrons et qu'il a décrit sous le nom de *picoline*. La picoline est liquide, bout à 133°; sa densité à 10° est de 0,955 : elle est isomérique avec l'aniline; et est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les essences; sa formule est donc $C^{12}H^7Az$.

Dans la distillation des matières animales, M. Anderson a trouvé, à côté de l'aniline, du leukol, du pyrrhol et de la picoline, une nouvelle base qu'il a appelée *pétinine* en raison de sa volatilité. Elle est incolore, limpide. Son pouvoir réfringent est très considérable. Elle est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et les huiles; son odeur est très piquante, sa saveur est âcre, son alcalinité très prononcée. Sa formule est $C^8H^{11}Az$. Elle forme avec les acides des sels qui sont tous solubles dans l'eau. La pétinine se combine avec les bichlorures de platine et de mercure et avec le chlorure d'or.

Il est probable qu'une étude plus approfondie fera découvrir de nouvelles bases volatiles parmi les nombreux produits de la distillation des corps azotés.

CONINE. $C^{16}H^{16}Az$.

La conine fut découverte par Giesecke et étudiée plus tard par M. Geiger et par M. Ortigosa. Cette base se trouve dans toutes les parties de la ciguë. On peut l'extraire des semences, des feuilles et des tiges de cette plante; il est à remarquer toutefois que la ciguë desséchée ne donne pas de conine.

On prépare ordinairement la conine en distillant les semences de ciguë, avec la potasse; la liqueur qui passe à la distillation contient un mélange de conine et d'ammoniaque; on la sature par l'acide sulfurique, et on traite le sel par l'alcool froid qui ne dissout que le sulfate de conine; on décompose ce sulfate par la potasse qui détermine la séparation de la conine; on peut alors distiller la liqueur ou la traiter par l'éther qui dissout cette base.

La conine est incolore, oléagineuse, plus légère que l'eau; sa densité est de 0,89 : elle a une odeur pénétrante et désagréable; elle bout à 170°; elle se résinifie lorsqu'on l'expose à l'air; elle est peu soluble dans l'eau, et se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

La conine est très vénéneuse, elle agit instantanément sur l'économie animale à la dose de 1/8 de gram.

Les sels de conine sont âcres, incristallisables et vénéneux. Ils devraient être employés en pharmacie et remplacer les extraits de ciguë, qui s'altèrent avec tant de facilité.

TABAC.

Plusieurs motifs nous engagent à entrer, au sujet du tabac, dans des détails assez étendus. Le tabac constitue, pour six départements de sa France, un produit de 10 millions de kil. valant 8 millions de francs; sa fabrication occupe sept mille ouvriers, et rapporte à l'État 86 millions; elle est d'ailleurs généralement peu connue; ce n'est pas que la régie fasse un secret de ses procédés, mais une raison d'économie bien entendue l'a portée à substituer un petit nombre de vastes établissements aux nombreuses manufactures existant avant le monopole. Au point de vue chimique, enfin, le tabac est une des plantes les plus intéressantes; on y trouve une énorme proportion de cendres (21 p. 100), une base organique dont la quantité s'élève quelquefois à 8 p. 100, des acides organiques en forte proportion, beaucoup de matières végéto-animales; le tabac offre d'ailleurs pendant sa fabrication un phénomène de fermentation des plus remarquables.

Le tabac touche donc également à l'agriculture, à la chimie et à l'industrie. Nous dirons d'abord quelques mots sur la culture du tabac; nous donnerons ensuite l'analyse des travaux de chimie dont le tabac a été l'objet; et nous terminerons par quelques notions sur sa fabrication.

CULTURE DU TABAC.

La culture du tabac est répandue dans un grand nombre de pays à climat tempéré ou chaud : la France, la Hollande, la Hongrie, la Turquie, l'Égypte, l'Asie mineure, la Chine, l'Amérique du Nord, l'Amérique du Sud en produisent des qualités extrêmement variées. Le tabac demande, sans doute à cause de la forte proportion de ses cendres, des terrains riches ou fortement engraissés. Aussi sa culture a-t-elle admirablement réussi dans l'Amérique du Nord, qui offre le long de ses rivières, des terres formées de dépôts récents d'alluvions entraînés par les eaux pluviales, très riches en potasse, et, sur les versants de ses montagnes, des terrains calcaires très propices à la culture des tabacs légers du Maryland.

Les soins agricoles dont nous avons à parler, quoique variant d'un pays à un autre, ont cependant assez de similitude pour qu'il nous suffise d'indiquer ceux qu'on observe aux États-Unis, pays de la plus grande production.

Le tabac est une plante annuelle, semée en couche, et transplantée dans les plantations quand elle a acquis un développement suffisant : les semailles s'exécutent à la fin de mars; quand la terre est vierge, on choisit une exposition au sud, où elle soit un peu légère; on brûle les broussailles de manière à obtenir un cercle de 10 mètres de rayon, au centre duquel on établit la couche, après avoir pulvérisé la terre, à une profondeur de 8 centim. On sème le contenu d'une cuiller à café pour 12 mètres carrés, puis on couvre la couche de broussailles qu'on enlève après les gelées. Au bout de deux mois, les plants sont assez forts pour être transplantés : le sol de la plantation est en général ondulé, exposé au sud-est. Dans les terrains vierges, on se contente de l'assortir avant de planter. Cela suffit pendant les quatre premières récoltes, après lesquelles le labour doit être plus profond, la division du terrain plus parfaite : les terres cultivées depuis longtemps doivent subir deux labours de mars à avril.

La plantation est simple ou double entre deux gros sillons. Les cultivateurs soigneux préfèrent diviser leur terrain par des sillons perpendiculaires et obtenir ainsi des pyramides de 70 à 110 centim. de base, au sommet de chacune desquelles se trouve un plant : les tabacs seront d'autant plus forts et corsés que les plants auront été plus distancés; la plantation exige des soins continus; il faut donner de l'air avec la charrue, puis avec le scarificateur : le dernier labour ne se fait que pendant la chaleur du jour. Pendant leur croissance les plants sont sensibles à plusieurs accidents qui rendent la culture du tabac une des plus difficiles. Les vents, le froid, les brouillards, les ardeurs du soleil les affectent également; ils peuvent encore être détruits par une sorte de chenille qui atteint, au bout de deux semaines, la grosseur de l'index.

Six semaines avant la récolte, on *pare*, c'est-à-dire on arrache les feuilles à 15 ou 20 centimètres du sol, et on *écime*, c'est-à-dire on coupe la tige à la hauteur de 65 à 90 centim., de manière à laisser huit, dix, quinze ou vingt feuilles seulement, dont les quatre premières sont les plus belles. Plus l'écimage est retardé, plus le tabac est léger; après l'écimage, on ébourgeonne deux fois.

Le moment de la récolte est venu, quand les feuilles se couvrent de taches jaunes, s'affaissent et laissent suinter la gomme. On choisit pour faire la récolte un jour où la terre n'est point humide, et où le soleil n'est pas trop ardent. On coupe soit les tiges, soit les feuilles seulement; on les laisse au soleil assez de temps pour les faner, mais pas assez pour qu'elles s'échauffent ; puis on les soustrait aux rayons solaires en les réunissant en tas, la pointe en dedans. C'est en cet état qu'on les transporte sous des hangars ouverts, où se fait l'*étendage;* le tabac est enfourché de différentes façons sur des perches ou des baguettes et exposé à l'air, durant deux jours au moins ; après ce temps il entre aux séchoirs, qui sont

de grandes salles en bois, de 9 mètres de long sur 5 de large, contenant six foyers espacés de 1/2 mètre, dans lesquels on entretient une température progressive durant cinquante-cinq heures au maximum. Pour les tabacs supérieurs, on emploie de préférence des séchoirs à air libre.

Les feuilles demeurent suspendues dans les séchoirs jusqu'en février. A cette époque, on opère le dépouillement des tiges et le triage; puis on réunit les feuilles en *manoques* de 10 à 12, et on en forme des masses recouvertes de planches légèrement pressées. En cet état, elles se conservent assez bien. Si elles viennent à s'échauffer, on arrête la *suée* en leur donnant de l'air par le *battage*, opération qui consiste à battre les manoques les unes contre les autres.

L'*emboucautage*, ou mise en *boucauts*, s'exécute à des époques indéterminées au moyen de presses grossières.

Nous donnerons ici quelques indications sur les caractères physiques des tabacs employés par la régie. Les tabacs sont classés en quatre séries : les tabacs exotiques, les tabacs du Levant, les tabacs d'Europe et les tabacs indigènes.

Parmi les tabacs exotiques, il faut citer ceux d'Amérique. Le *virginie*, gras, corsé, très aromatique, est précieux pour la fabrication de la poudre. Le *kentucky*, moins gras, moins fort, d'un grand feuillage; sa nature le rend propre à des fabrications fort différentes. Le *maryland* est léger, odorant, à grandes feuilles : il est exclusivement employé pour la fabrication des tabacs à fumer; le *havane* est sans égal pour les cigares; le *java* est également consacré à la confection des cigares : il est d'une odeur qui rappelle le poivre; le *chine* est un tabac très fin, très léger, mais de goût fort médiocre, à en juger du moins par les feuilles que reçoit la régie.

Les tabacs du Levant rendent peu de services; leur emploi est très restreint; ils ont un petit feuillage. Ils sont légers, possèdent un goût fade et une odeur de miel.

Sous le nom de tabacs d'Europe, on comprend le *tabac de Hollande* (amer fort), qui est excellent pour la poudre, à laquelle il donne beaucoup de force. On l'emploie surtout dans la fabrication de la poudre étrangère pour corriger le goût du virginie qui est un peu trop fade. Les tabacs de Hongrie sont de deux espèces : le *debretzin*, employé pour cigares, et le *szeghedin*, doué d'une odeur de morue; ce dernier est peu utile : il n'entre que dans la composition du tabac à fumer.

Les tabacs indigènes sont : le *lot*, qui est fort, corsé, à feuillage assez grand, doué d'une odeur de cacao; il rend de très bons services dans la fabrication de la poudre, à laquelle il donne beaucoup de montant.

Le *lot-et-garonne*, qui est de même genre que le lot, mais moins estimé.

Le *nord*, qui est fort et corsé, offrant des feuilles longues et étroites. Ce tabac est très ammoniacal; c'est un des bons tabacs pour la poudre.

Le *pas-de-calais* ressemble aux tabacs précédents, mais il est moins fort, ce qui permet de le ranger parmi les tabacs à fumer.

L'*alsace*, tabac léger, à feuilles larges, à tissu fin.

Enfin l'*ille-et-vilaine*, tabac à grosses côtes, d'un tissu épais et spongieux, moisissant facilement ; il rend peu de services.

EXAMEN CHIMIQUE DU TABAC.

Vauquelin est le premier chimiste qui ait examiné le tabac avec soin. Il opérait sur des feuilles vertes, les pilait dans un mortier, recueillait le suc exprimé à travers une toile fine et le filtrait pour en séparer les matières vertes en suspension.

Ce suc était acide ; soumis à l'ébullition, il donnait un précipité abondant d'albumine. Traité ensuite par l'acétate neutre de plomb, il fournissait un volumineux précipité soluble dans l'acide acétique, ce qui fit soupçonner à Vauquelin l'existence de l'acide malique dans le tabac. En effet, en traitant par l'hydrogène sulfuré le précipité filtré et lavé, concentrant la liqueur et reprenant par l'alcool, il obtint, d'une part, un dépôt de malate de chaux, de l'autre, une dissolution d'un acide qui, purifié, offrait les caractères alors connus de l'acide malique.

Vauquelin constata, en outre, l'existence d'un principe âcre, dont l'odeur excitait la toux et le larmoiement, et se répandait lorsqu'il chauffait de l'extrait de tabac très concentré. Il vit que la présence de l'ammoniaque augmentait cette odeur, tandis que celle des acides la rendait presque nulle.

Depuis Vauquelin, on a peu étudié le tabac vert, mais on l'a examiné tel qu'il est livré à la régie, c'est-à-dire mûr et à peu près desséché.

D'après M. Zeise, le tabac donne à la distillation de l'acide butyrique du butyrate d'ammoniaque et des huiles particulières que les alcalis transforment en acide butyrique même et en plusieurs autres huiles d'ailleurs mal connues.

Les travaux qui ont fait connaître la nature des cendres du tabac, les propriétés de cette matière, les proportions d'acides contenues dans les différentes espèces de tabac, ont été exécutés en grande partie au laboratoire de la manufacture de Paris où les expériences se continuent encore.

L'étude des cendres du tabac est due à M. Beauchef. Les racines, les tiges, les côtes, les feuilles écotées ont été successivement soumises à l'analyse. Nous citerons quelques uns de ses résultats.

La proportion de cendres du tabac est énorme :

Elle varie de 17 à 24 p. 100 pour les feuilles et les côtes séchées à 100°.
de 6 à 16 p. 100 pour les tiges ;
de 5 à 14 p. 100 pour les racines.

Les côtes offrent tantôt plus, tantôt moins de cendres que leurs feuilles ; la différence n'est jamais fort grande : elle est de 3 p. 100 au plus. Les

tiges en renferment moins que les côtes, les racines moins que les tiges. La soude n'a jamais été rencontrée dans aucune partie de la plante, tandis que la potasse y est très abondante.

On trouve souvent des traces de manganèse; le hollande en contient des quantités appréciables : aussi ses cendres sont-elles presque toujours verdâtres.

Les cendres ne renferment presque jamais d'alumine, bien que certaines espèces de tabacs affectionnent les terrains argileux.

Les proportions de matières solubles varient beaucoup d'une espèce à l'autre, et même chez la même espèce, suivant le crû. Ainsi les cendres du maryland ont donné 41,5 pour 100 de matières solubles pour les feuilles, et 70,8 p. 100 pour les côtes; les cendres du lot ont donné 23 p. 100 de matières solubles pour les feuilles et 34 pour les côtes. Les cendres des tiges du pas-de-calais, crû de Montreuil, contenaient 45,3 p. 100 de matières solubles, et celles des tiges du même tabac, crû de Saint-Omer, 29,8 seulement.

Les cendres de côtes sont les plus riches en matières solubles, et, par suite, en potasse, qui est principalement à l'état de carbonate. Viennent ensuite les cendres des feuilles écotées, puis celles des tiges, et, en dernier lieu, celles des racines.

Des trois sels de potasse, sulfate, chlorure et carbonate, le premier est le moins abondant, surtout dans les côtes; les deux autres sont à peu près complémentaires dans les feuilles et les côtes, et présentent une somme qui varie de 75 à 80 p. 100 des matières solubles.

La proportion du carbonate de chaux est considérable : elle varie de 30 à 60 p. 100 de cendres provenant de feuilles; elle est moindre dans les cendres des côtes correspondantes; moindre encore dans celles des tiges, et souvent très faible dans celles des racines.

Les cendres riches en carbonate de chaux sont pauvres en carbonate de potasse, et réciproquement.

La proportion de silice est variable; ainsi, les feuilles en renferment un peu plus que les côtes : la silice est abondante dans les racines; les cendres de racine en contiennent, en effet, jusqu'à 60 p. 100; elle entre dans les cendres des tiges pour une proportion de 4 à 30 p. 100; les cendres de feuilles en renferment de 2 à 8 p. 100, et les cendres de côtes, de 1 à 5 p. 100.

Le phosphate de chaux, la magnésie, l'oxide de fer, l'oxide de manganèse, n'ont pas été dosés séparément : la somme de ces quatre substances est ordinairement peu élevée et fort variable.

Nous ferons suivre ces remarques de quelques nombres, choisis parmi les analyses de M. Beauchef.

	VIRGINIE.			KENTUCKY.			MARYLAND.			LOT.			LOT-ET-GARONNE.			NORD.			PAS-DE-CALAIS.			ALSACE.			ILLE-ET-VIL.		
	Tiges.	Côtes.	Feuilles.	Tiges.	Côtes.	Feuilles.	Tiges.	Côtes.	Feuilles.	Tiges.	Côtes.	Feuilles.	Tiges.	Côtes.	Feuilles.	Tiges.	Côtes.	Feuilles.	Tiges.	Côtes.	Feuilles.	Tiges.	Côtes.	Feuilles.	Tiges.	Côtes.	Feuilles.
Eaux p. 100 de cendres	11,7	17,1	18,5	»	20,0	18,7	10,5	18,5	17,2	16,5	25,5	19,8	10,6	22,2	21,1	13,2	20,2	24,1	9,6	18,1	18,2	8,1	22,5	21,5	9,2	21,1	20,5
Matières solubles p. 100 de cendres	48,5	48,0	34,9	»	47,5	45,8	33,4	70,8	41,5	55,1	34,0	25,2	47,7	45,9	25,2	37,5	39,5	32,1	29,8	45,5	35,9	49,9	49,6	31,6	63,5	41,0	34,5
Matières insolubles p. 100 de cendres	51,5	52,1	65,1	»	52,5	54,2	66,6	29,2	58,5	44,9	66,0	76,8	52,3	54,1	76,8	62,7	60,7	67,9	70,2	55,5	64,1	50,1	50,4	68,4	36,5	59,0	65,5
ANALYSE DES CENDRES.																											
Sulfate de potasse	»	5,7	9,1	»	4,7	11,2	3,3	3,7	6,8	8,4	2,8	6,5	6,5	4,8	5,8	11,6	11,8	17,5	»	11,8	12,5	8,6	11,7	9,5	9,7	10,7	4,6
Carbonate de potasse	»	57,2	21,8	»	42,2	57,9	71,1	64,1	32,5	25,2	0,4	5,4	18,2	0,0	0,0	1,1	5,8	9,7	»	8,5	10,1	47,6	11,4	5,4	11,0	8,2	0,0
Chlorure de potassium	»	7,1	4,2	»	0,7	0,7	6,7	0,9	2,1	21,4	31,5	11,5	25,0	41,1	19,5	24,0	25,7	4,8	»	24,0	15,2	25,3	26,6	18,9	42,8	22,1	32,9
Silice	»	5,2	5,2	»	2,6	4,6	»	1,2	6,9	10,5	4,5	6,2	8,5	5,4	4,7	19,5	4,1	7,8	»	2,0	5,1	3,8	1,5	2,2	4,3	1,5	7,1
Oxydes de fer, de magnésium, de manganèse, et phosphate de chaux	»	20,7	19,5	»	25,1	8,5	»	10,5	20,7	26,1	22,0	52,9	23,4	40,3	14,1	30,8	25,7	5,8	»	8,2	16,8	15,8	13,4	34,7	25,8	11,7	14,2
Carbonate de chaux	»	16,1	45,6	»	22,5	44,1	»	19,5	31,3	8,5	39,8	37,7	17,6	40,2	61,6	21,4	30,9	53,2	»	46,5	42,2	28,5	33,9	31,3	8,4	15,6	14,2
	»	100	103	»	95,6	99,8	»	101,7	100,3	100	101,7	100	99,0	100,0	103,7	98,4	100,0	98,8	»	100,8	99,8	99,6	100,3	100	100	99,8	100

NICOTINE. $C^{20}H^{14}Az^2$.

Cette substance a été découverte par MM. Reimann et Posselt, étudiée par MM. Boutron et Henry, obtenue pure pour la première fois et analysée par M. Barral, et retrouvée depuis par M. Melsens dans la fumée de tabac. En dernier lieu, les propriétés de la nicotine ont été examinées avec le plus grand soin par M. Schlœsing, qui a donné un procédé pour la préparer en grande quantité, et qui a fait connaître en même temps une méthode ingénieuse pour la doser exactement dans toute espèce de tabac.

Pour préparer la nicotine, on fait bouillir dans l'eau les feuilles de tabac grossièrement hachées; la dissolution est filtrée sur une toile, et concentrée jusqu'à consistance sirupeuse : on traite l'extrait par le double de son volume d'alcool à 36°, qui forme un dépôt considérable de matières noires, et dissout les sels de nicotine en se colorant en brun. Après la décantation et la concentration de la liqueur, on la traite par une dissolution de potasse et on l'agite vivement avec de l'éther. La nicotine, éliminée par la potasse, se dissout dans l'éther avec d'autres matières jaunâtres. Pour la purifier, il faut la précipiter de sa dissolution en y ajoutant peu à peu de l'acide oxalique en poudre : l'oxalate de nicotine, insoluble dans l'éther, forme au fond du vase une couche sirupeuse qu'on lave en l'agitant à plusieurs reprises avec de l'éther pur. Il est facile d'en retirer ensuite la nicotine en renouvelant le traitement par la potasse et l'éther.

La dissolution éthérée de nicotine est distillée au bain-marie, puis transvasée dans une cornue où circule un courant d'hydrogène sec; on l'expose, dans un bain d'huile, pendant un jour, à une chaleur de 140°, afin d'éliminer entièrement l'eau, l'éther et l'ammoniaque : on élève ensuite la température à 180°; la nicotine passe alors goutte à goutte et parfaitement pure.

Ce procédé permet de retirer 400 gram. au moins de nicotine, d'une dizaine de kil. de Virginie.

Quand on opère avec du tabac du Lot, on peut se dispenser du traitement par l'alcool; car la dissolution aqueuse de ce tabac dépose, par la concentration, la majeure partie des matières étrangères, consistant surtout en malate de chaux et albumine noire.

On peut aussi retirer la nicotine du produit de la distillation des feuilles de tabac avec la potasse, en faisant dissoudre dans la liqueur distillée du sel marin, du carbonate de potasse, du chlorure de calcium, ou tout autre sel soluble qui détermine la séparation de la nicotine.

Propriétés. La nicotine est un liquide incolore, tant qu'on le conserve

dans des tubes bouchés, mais prenant peu à peu une couleur brune foncée quand il est exposé à l'air, d'une odeur âcre, d'une saveur brûlante, d'une densité de 1,024; très vénéneux. Ses vapeurs sont si irritantes, qu'on a peine à respirer dans un appartement où l'on en a vaporisé une goutte. Sa densité de vapeur, d'après M. Barral, est de 5,607.

La nicotine se mêle en toutes proportions avec l'alcool, les huiles grasses, les essences. Son point d'ébullition est de 250°.

C'est un alcali puissant, neutralisant tous les acides, précipitant de leurs dissolutions les oxides de presque tous les métaux; elle n'est déplacée de ses combinaisons salines que par l'ammoniaque et les bases des deux premières sections, l'alumine exceptée.

Ses sels sont très déliquescents : quelques uns, le tartrate, l'oxalate, le phosphate, cristallisent lentement dans un air sec : ces mêmes sels cristallisent mieux avec un excès d'acide. L'alcool les dissout; mais la plupart sont à peu près insolubles dans l'éther : cependant l'acétate s'y dissout notablement.

La nicotine absorbe l'acide chlorhydrique sec, et tend alors à former des aiguilles cristallines; mais la combinaison est difficile, parce qu'il se forme à la surface de la nicotine une croûte qui protége des portions d'alcali non attaqué. A chaud, la nicotine absorbe rapidement l'acide chlorhydrique et se colore en rouge.

Lorsqu'on verse de la nicotine étendue d'eau dans une dissolution de sublimé corrosif, il se forme un précipité blanc fort peu soluble : c'est un chlorure double. Quand la nicotine a été légèrement sursaturée avec de l'acide chlorhydrique, il ne se forme pas immédiatement de précipité, mais, au bout de quelque temps, on voit apparaître des aiguilles cristallines formées par la combinaison du chlorhydrate de nicotine avec le chlorure de mercure.

Quand on met, suivant M. Raewsky, la nicotine en contact avec du protochlorure de platine, on obtient deux composés nouveaux : 1° un sel rouge $C^{20}H^{14}Az^2,(HCl)^2,(PtCl)$, qui correspond au sel grenat d'aniline; 2° un sel oranger $C^{20}H^{14}Az^2,(HCl)^4,(PtCl)^2$.

Exposée à l'air, la nicotine absorbe de l'humidité; mais elle n'a pas une grande affinité pour l'eau, car elle la perd dans un air desséché par de l'acide sulfurique; elle y perd également l'éther et l'ammoniaque qu'elle peut tenir en dissolution.

La nicotine est excessivement vénéneuse : une petite quantité de cette base suffit pour tuer instantanément un animal de forte espèce; son action sur l'économie animale peut être comparée à celle de l'acide prussique.

L'équivalent de la nicotine est de 2025. On l'a déduit de la capacité de saturation à l'égard de l'acide sulfurique. D'après M. Barral, l'équivalent de la nicotine $C^{20}H^{14}Az^2$ devrait être doublé et deviendrait $C^{40}H^{28}Az^4$; il correspondrait à quatre volumes de vapeur et pèserait 4050.

On avait émis l'opinion que la nicotine devait sa formation au traitement même que subit le tabac d'où on l'extrait. Les expériences de M. Schlœsing ont établi, au contraire, de la manière la plus nette la préexistence de la nicotine dans le tabac.

Dosage de la nicotine. Le dosage de la nicotine est d'un grand intérêt au point de vue de la fabrication du tabac. On peut l'exécuter en peu de temps, en dissolvant la nicotine contenue dans un certain poids de tabac, 10 grammes ordinairement, dans de l'éther ammoniacal, en faisant bouillir la liqueur pour en chasser complétement le gaz ammoniac et en déterminant ensuite l'alcalinité du résidu au moyen d'une dissolution titrée d'acide sulfurique. Le dosage de la nicotine s'exécute de la manière suivante, d'après M. Schlœsing:

On fait usage d'un petit appareil à distillation continue, composé d'un ballon tubulé de 150 gr. qui doit recevoir l'éther, d'un tube qui traverse un manchon où circule constamment un courant d'eau froide, et d'un autre tube, plus gros, qui doit renfermer le tabac; son extrémité effilée pénètre dans le ballon pour y reverser l'éther, après son passage sur le tabac. On introduit dans le tube, par petites portions, 10 gr. du tabac à essayer préalablement réduit en poudre, en ayant soin de verser sur chaque portion une ou deux gouttes d'ammoniaque. Puis on procède à l'épuisement, qui dure de deux à quatre heures. Il est terminé lorsque l'éther qui s'écoule du tube, évaporé à sec, ne répand plus l'odeur de la nicotine. Le tube à tabac est alors remplacé par un petit récipient, et on distille jusqu'à ce que les vapeurs d'éther n'offrent plus trace de gaz ammoniac; on décante dans une capsule qu'on expose à l'air jusqu'à ce que la plus grande partie de l'éther se soit évaporée. Il ne reste plus alors qu'à verser sur la nicotine, jusqu'à neutralisation, de l'acide sulfurique titré.

La nicotine est accompagnée d'une résine verdâtre, soluble dans l'éther; mais cette dernière substance se sépare et s'agglomère par suite de l'addition de l'acide, en sorte qu'elle n'apporte aucun obstacle au dosage. Seulement, il faut la malaxer dans la liqueur, vers la fin de l'opération pour la dépouiller des petites quantités de nicotine qu'elle pourrait renfermer.

Ce procédé, dont l'exactitude a été démontrée par M. Schlœsing, permet de doser la nicotine à un centième près dans les tabacs qui en contiennent d'assez fortes proportions.

Voici quelques nombres obtenus au laboratoire de la manufacture de Paris :

Noms des tabacs.	Nicotine p. 100.
Virginie, séché à 100°	6,87
Kentucky, id.	6,09
Maryland, id.	2,29

Cigares primera, à 15 c., id. . . Moins de.	2 p. 100
Lot, id.	7,96
Lot-et-Garonne, id.	7,34
Nord, id.	6,58
Ille-et-Vilaine, id.	6,29
Pas-de-Calais, id.	4,94
Alsace, id.	3,21
Tabac en poudre	2,04

Ce tableau met en évidence un fait d'ailleurs facile à prévoir : c'est que les tabacs corsés que l'on emploie à la fabrication de la poudre, tels que le lot, le virginie, etc., sont précisément ceux qui contiennent les plus fortes proportions de nicotine ; au contraire, les tabacs légers, tels que le maryland, l'alsace, qui servent à fabriquer les tabacs à fumer, contiennent beaucoup moins de nicotine.

En appliquant son procédé de dosage à la poudre de tabac, M. Schlœsing a fait quelques remarques qui trouveront leur place après l'exposé du mode de fabrication de ce produit.

ACIDES DU TABAC.

On extrait une grande quantité d'acide malique des feuilles de tabac, en suivant un procédé qui a été indiqué par M. Goupil.

On épuise les feuilles par de l'eau bouillante, et on traite la dissolution par un excès d'acétate neutre de plomb. Le précipité est volumineux, jaune foncé ; lavé à froid sur un filtre de flanelle, puis dilué dans de l'eau à 60°, il est traité par une quantité d'acide sulfurique suffisante pour précipiter tout le plomb. La liqueur est très acide : on la divise en deux parties égales, dont l'une est neutralisée avec du carbonate d'ammoniaque, et mêlée ensuite avec l'autre ; enfin on évapore la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse. Au bout de vingt-quatre heures, elle dépose des prismes rhomboïdaux de bimalate d'ammoniaque que l'on purifie par de nouvelles cristallisations.

Le tabac est riche en acide malique : 1 kilogr. de virginie peut donner 40 à 50 gr. de malate acide d'ammoniaque. Pour extraire de ce sel l'acide malique, il suffit de précipiter la dissolution par l'acétate de plomb, de laver le précipité, de le reprendre par l'hydrogène sulfuré et de concentrer doucement jusqu'à consistance de sirop.

L'acide malique extrait du tabac est en tout point semblable à celui qui a été retiré des baies du sorbier. Sa distillation offre exactement les mêmes caractères et fournit les mêmes acides pyrogénés ; ses sels présentent les mêmes formes de cristaux et la même composition ; son sel de plomb se convertit semblablement en aiguilles cristallines dans une liqueur légèrement acide.

A côté de l'acide malique, M. Goupil a constaté dans le tabac l'existence de quantités notables d'acide citrique.

Pour démontrer l'existence de cet acide, il traite trois fois le jus de tabac par l'acétate de plomb et l'hydrogène sulfuré ; par cette triple opération, la liqueur est débarrassée presque entièrement de toute matière colorante. Il la concentre ensuite et l'abandonne à elle-même pendant six semaines. Au bout de ce temps, on voit apparaître de petits cristaux grenus et durs : ces cristaux sont dissous dans l'alcool, pour les débarrasser d'une petite quantité de chaux qui les accompagne. Par une nouvelle cristallisation, on obtient des cristaux d'acide citrique qui jouissent de toutes les propriétés de cet acide : ils en ont la composition, ils donnent un précipité blanc, grenu, lorsqu'on les sature par la chaux et qu'on fait bouillir la liqueur, et enfin ils se convertissent, par la distillation, en acide aconitique, corps aisément reconnaissable à la propriété que possède le sel de chaux de se dissoudre à froid dans l'eau et de se précipiter à chaud.

La présence de l'acide phosphorique et de l'acide malique rend la préparation de l'acide citrique, telle que nous l'avons décrite, longue et difficile. On réussit mieux en le retirant, par le même procédé, des eaux-mères d'où l'on a extrait le bimalate d'ammoniaque.

D'après M. Barral, le tabac contiendrait, en outre, un acide particulier qu'il a nommé acide *nicotianique*.

FABRICATION DU TABAC.

Dans les manufactures de la régie, le travail est réparti entre plusieurs divisions chargées d'attributions spéciales : la première prépare les feuilles pour toutes les fabrications ; chacune des autres divisions fabrique l'un des produits suivants :

Tabacs à priser, ou râpés parfaits ;

Rôles à mâcher, à fumer, carottes diverses ;

Tabacs à fumer, ou scaferlatis.

Cigares divers.

PRÉPARATION GÉNÉRALE DES FEUILLES.

Les feuilles doivent toujours subir une préparation préalable. Elles sont d'abord séparées les unes des autres, et triées. Après avoir reçu leur destination, elles sont pour la plupart *mouillées*. Cette opération est nécessaire dans presque tous les cas : elle donne aux feuilles qui doivent être converties en tabacs à priser la faculté de fermenter ; la *mouillade* donne, aux feuilles qui sont destinées à la fabrication des tabacs à fumer et à mâcher, la souplesse sans laquelle les manipulations occasionneraient beaucoup de débris. La mouillade s'exécute dans des salles dallées, divi-

sées en travées; les feuilles y sont étalées par couches minces les unes au-dessus des autres et arrosées au fur et à mesure avec de l'eau salée. On profite de la mouillade pour effectuer souvent un premier mélange des feuilles. La proportion et le degré de salure de l'eau ajoutée varient suivant la destination et la nature des tabacs : on mouille à 21 p. 100 d'eau salée à 12° Beaumé pour la poudre, à 28 p. 100 d'eau salée à 6° pour les scaferlatis, à 20 p. 100 pour les rôles et à 8 p. 100 d'eau pure pour les cigares.

Les manipulations préparatoires se bornent là pour les feuilles destinées à la poudre, aux rôles et aux cigares. Quant aux feuilles pour scaferlatis, la plupart subissent une dernière opération, l'*écotage*, qui a pour objet d'enlever à chaque feuille la portion de la côte excédant une certaine grosseur. Ce genre de travail est confié à des femmes. Ces mêmes ouvrières sont chargées d'écoter à sec, c'est-à-dire avant leur mouillade, certaines espèces de feuilles indigènes, lot, lot-et-garonne, nord, entrant dans la composition de la poudre et dont les côtes sont très fortes.

FABRICATION DU TABAC A PRISER.

On choisit de préférence, pour fabriquer la poudre, les tabacs gras et corsés, comme le virginie et les tabacs forts, tels que le nord, le lot, le hollande. Le premier donne l'arôme, les derniers produisent le montant.

Au sortir de la mouillade, les feuilles sont hachées par des machines dont on aura une idée suffisante en se représentant deux roues verticales, parallèles, reliées par des lames tranchantes, à surface héliçoïdale, et un cylindre cannelé disposé devant elles à l'extrémité d'un canal en bois rempli de feuilles. Dans son mouvement de rotation, le cylindre entraîne le tabac sur le passage des lames. La longueur de la coupe est d'environ 10 millim. Les feuilles étant hachées de la sorte, on en forme des masses rectangulaires de 4 mètres de haut sur 4 a 5 de large et 6 à 7 de profondeur, du poids de 40 à 50,000 kilogr. La fermentation ne tarde pas à s'y établir ; ses phases sont variables : dans certaines masses, la température s'élève lentement jusqu'à 60°, limite qu'elle ne dépasse pas ; dans d'autres, elle monte rapidement et atteint souvent de 75 à 80°, au bout de trois mois, quelquefois moins. La marche de la fermentation dépend surtout de la composition des masses : elle est rapide, quand les masses renferment une forte proportion de virginie ou de bons tabacs indigènes ; elle est faible, quand elles contiennent des tabacs légers, des débris. Le printemps et l'automne sont les saisons les plus favorables pour la construction des masses. L'état atmosphérique agit aussi sur elles : il n'est pas rare, à la suite d'un orage, de voir *partir* des masses qui jusqu'alors avaient été en retard.

La fermentation n'est pas identique dans les diverses parties d'une

masse ; elle est nulle au pied, faible à un mètre de hauteur, très sensible à deux mètres, elle atteint son maximum aux jonctions des masses et aux angles antérieurs à 50 ou 60 centimètres de la surface supérieure. A cette hauteur, la masse présente, quand on la coupe, un *cordon* de parties d'autant plus noires que la fermentation a été plus active. Il n'est pas rare de trouver des portions complétement carbonisées ; certains fabricants aiment à en rencontrer de petites quantités, car c'est un signe de bonne fermentation.

Les ouvriers de Paris ont, dans leur langage expressif, représenté nettement l'action de la fermentation : ils appellent *bouilli* tout tabac fort fermenté en noir, mais non carbonisé ; ce dernier est désigné par l'épithète de *rôti*.

On peut dire que l'on doit rechercher la plus grande proportion de bouilli et la moindre de rôti dans une bonne fermentation.

Les masses exigent une surveillance attentive. Parfois, les tassements produisent des fentes par lesquelles l'air peut arriver jusqu'aux endroits les plus chauds : de là les *coups de feu*, c'est-à-dire la production du carbonisé. On bouche ces fentes avec du tabac. Parfois encore la température s'élève à 80°, et même au-delà, ce qui force à pratiquer des tranchées qui mettent à nu les parties trop échauffées.

Les produits de la fermentation sont fort complexes et ont été peu étudiés. Les parties noires dégagent beaucoup d'acide acétique ; le dessus de la masse et la partie inférieure ont une forte odeur d'ammoniaque mêlée de nicotine : d'où l'on peut conclure que la décomposition attaque d'abord les matières azotées contenues en très forte proportion dans le tabac, puis, à mesure que la température s'élève, les sels organiques qui donnent naissance à des carbonates, puis enfin le ligneux lui-même. Une partie de la nicotine disparaît, soit en se décomposant, soit en se volatilisant à l'aide du carbonate d'ammoniaque.

Les parties noires, quand elles sont refroidies, possèdent une odeur douce et éthérée, qui rend probable la formation d'un éther composé à acide organique, peut-être de l'éther acétique : en distillant avec de l'eau du tabac noir, on a isolé quelques gouttes d'une substance liquide blanche, douée de la même odeur que le tabac des masses.

Au bout de cinq à six mois, la température des masses est en général stationnaire ou décroissante. On les démolit alors, de peur qu'une fermentation prolongée venant à épuiser le tabac, ne le rende inapte aux fermentations qu'il doit encore subir ; on procède ensuite au *râpage*. Cette opération, qui nécessitait autrefois l'emploi d'un nombre considérable d'ouvriers râpeurs, s'exécute aujourd'hui à l'aide de moulins, semblables à de grands moulins à café. Le corps du moulin est conique, et armé de lames de fer assez voisines l'une de l'autre et disposées suivant des génératrices de cône ; la noix est également munie de lames, inclinées

à 30° sur les premières ; elle reçoit un mouvement alternatif de va et vient d'un axe vertical qui la traverse, et s'appuie sur un contrepoids. Trois moulins sont chargés de dégrossir le tabac, les autres achèvent la trituration. Ils sont disposés sur une même ligne et reçoivent le tabac par de larges boyaux en toile de l'étage supérieur, et le laissent tomber après le broiement sur une toile sans fin, qui transporte tout ce qu'elle reçoit dans un réservoir : de là, une novice élève le tabac pour le verser sur un plan incliné qui le distribue à plusieurs tamis à mouvement circulaire. Ceux-ci séparent le fin, qui prend le nom de *râpé sec ;* ce qu'ils rejettent, est reversé dans les moulins.

Le râpé sec possède une odeur douce, et peu de montant. Son nom indique qu'il contient peu d'eau, relativement au tabac complétement fabriqué; en effet, l'eau égouttée lors de la mouillade s'est perdue en grande partie pendant la fermentation en masse et le râpage. Il est jaunâtre, et ressemble assez peu au tabac en poudre livré à la consommation. C'est la *fermentation en case* qui lui donnera la couleur, le montant et le parfum qu'exige le consommateur.

La fermentation en case est encore précédée d'une mouillade à l'eau salée, de telle sorte que le râpé sec, qui prend alors le nom de *râpé parfait*, acquiert une humidité de 38 p. 100 environ. Après un tamisage, dont le but est de répartir uniformément l'humidité, on le renferme dans des *cases* en bois de chêne, pouvant contenir de 25 à 50,000 kil. Le tabac subit dans ces cases une fermentation de neuf à dix mois, pendant laquelle la température maxima au centre de la case, s'élève vers 50 ou 55°. Le tabac noircit alors et prend du montant, en devenant ammoniacal, mais le parfum est encore masqué par un goût aigre, qu'on attribue à une fermentation insuffisante.

On transvase alors le tabac dans une nouvelle case, autant pour mélanger les portions inégalement fermentées, que pour ranimer le *travail* du tabac. Au bout de deux mois environ, on transvase une deuxième fois dans le même but. Un troisième transvasement est souvent jugé nécessaire pour obtenir la couleur, le montant et le goût désirables. Lorsque les cases sont arrivées *à maturité*, on porte le tabac dans une grande salle dont le plancher et les murs sont recouverts en bois, et qui peut contenir jusqu'à 350,000 kil. de poudre. Après un séjour de six semaines au plus, pendant lequel les goûts se sont fondus et uniformisés, on tamise le tabac et on le met en barils. La fabrication est terminée, après une durée de dix-huit à vingt mois.

Nous voudrions placer ici une théorie des fermentations en masse et en case du tabac. Malheureusement cette question si intéressante a échappé jusqu'à présent à l'attention des chimistes, et ce n'est que depuis peu de temps qu'on l'étudie au laboratoire de la manufacture de Paris.

Nous ne pouvons que présenter ici quelques considérations sur les proportions de nicotine contenues dans le tabac en poudre.

Le dosage de la nicotine effectué sur trois échantillons de tabacs fabriqués à quatre mois d'intervalle, a donné à M. Schlœsing les nombres suivants

2,09 2,01 2,10

représentant la quantité p. 100 de la nicotine contenue dans le tabac sec. Or, les mélanges de feuilles qui avaient servi à la fabrication de ce tabac, renfermaient primitivement de 5 à 6 p. 100 de nicotine. La fermentation fait donc perdre au tabac les deux tiers de sa nicotine ; cette perte est peut-être utile, sinon la poudre aurait trop de force ; peu de personnes, en effet, peuvent supporter, sans éprouver des maux de tête, le virginie pur : ce tabac est soumis à une fermentation incomplète afin de lui conserver son parfum de feuille ; il contient donc plus de nicotine que les autres.

M. Schlœsing a essayé de déterminer à quel état se trouve la nicotine qui a échappé à la destruction.

Quand on épuise par l'éther du tabac en feuilles, ce liquide ne se charge que de quelques traces de nicotine, parce que cette base se trouve dans le tabac à l'état de sel insoluble dans l'éther.

Le tabac fabriqué se comporte autrement. L'éther le dépouille totalement de la nicotine qu'il contient, et à tel point, qu'après avoir été traité par l'éther, il n'offre que la saveur franche du sel marin. L'éther possède une réaction basique très sensible. Il ne faut pas croire cependant que la nicotine est libre dans le tabac en poudre, car la dissolution éthérée n'exige, pour être neutralisée, qu'une quantité d'acide sulfurique correspondant à 0,59 p. 100 de nicotine ; or, le tabac en poudre en contient 2 p. 100. La plus grande partie de la nicotine s'y trouve à l'état de sel soluble dans l'éther ; la nicotine a donc changé d'acide pendant la fermentation. En effet, on retrouve dans la dissolution éthérée un acide possédant tous les caractères de l'acide acétique ; on s'est assuré que l'acétate de nicotine est très sensiblement soluble dans l'éther.

Ainsi la nicotine se trouve dans le tabac en poudre, en grande partie à l'état d'acétate ; le reste de la nicotine est à l'état libre, ou bien, en totalité, à l'état de sous-sel : cette observation importante prouve en outre que la grande quantité d'ammoniaque contenue dans le tabac en poudre, est tout entière à l'état de sel, car on ne saurait admettre qu'il y eût de l'ammoniaque libre mêlée à un sel de nicotine.

Les sels de nicotine sont presque dénués d'odeur : même à l'état de liberté, cette base, en raison de sa faible volatilité, à la température ordinaire, répand fort peu de vapeurs. Cependant il est certain que l'odeur de la poudre doit en grande partie son montant à la nicotine. Cette contradic-

tion apparente s'explique aisément, quand on considère que le tabac en poudre dégage incessamment des vapeurs ammoniacales provenant soit de la décomposition lente des sels ammoniacaux, soit de la présence des carbonates à base fixe qui, par une substitution d'acides, donnent lieu à une production de carbonate ammoniacal : ces vapeurs ammoniacales entraînent la nicotine, et l'ensemble produit ce qu'on appelle le *montant* du tabac.

Il faut bien distinguer ce que nous avons nommé le montant, de ce qu'on appelle la force et le parfum du tabac. Le montant s'apprécie à l'odeur, la force aux effets que produit le tabac après la prise. La force est due à la nicotine. Un tabac peut avoir beaucoup de montant, s'il renferme beaucoup de sels ammoniacaux, et peu de force, s'il est faible en nicotine. Le contraire a lieu pour le virginie. Ce tabac, qui a peu fermenté, renferme peu d'ammoniaque et a peu de montant ; mais comme il contient beaucoup de nicotine, il a beaucoup de force. La nicotine se dissimule à l'odorat et se manifeste après l'absorption par la muqueuse du nez. Le parfum, probablement indépendant de l'ammoniaque et de la nicotine, est l'odeur douce dont sont doués au plus haut point les tabacs de Virginie.

L'art du fabricant consiste à conduire ses fermentations de manière à bien équilibrer les corps qu'elle produit, et ceux qui restent après la fermentation.

En résumé, les substances qui préexistent dans le tabac vert et qui doivent jouer un certain rôle dans la fermentation, sont : le malate acide de nicotine, le malate de chaux, une substance azotée de nature albumineuse et le ligneux.

Tant que le tabac reste acide, il ne peut pas acquérir de montant, puisque le montant est dû à un dégagement d'ammoniaque qui entraîne la nicotine. La fermentation a donc d'abord pour but de détruire et de transformer en carbonate, le malate acide de chaux qui existe dans le tabac : la fermentation décompose en outre la matière albumineuse qui donne naissance au carbonate d'ammoniaque. Quant au ligneux, il se décompose en partie pendant la fermentation, devient friable, produit de l'acide ulmique qui colore le tabac, et forme en outre l'acide acétique qui retient en combinaison la nicotine du tabac fermenté.

On a démontré, dans certains tabacs, la présence d'une petite quantité de sucre; il ne serait donc pas impossible que ce sucre, en fermentant en présence de l'acide acétique, formât de l'éther acétique, ou peut-être de l'éther malique, qui donneraient au tabac fabriqué son arome agréable.

Tout en reconnaissant que les expériences qui peuvent établir la théorie de la fermentation du tabac sont encore incomplètes, on voit cependant qu'en s'appuyant sur les faits bien constatés, on peut expliquer les principaux phénomènes qui caractérisent cette opération importante.

FABRICATION DES ROLES.

Cette fabrication, d'une médiocre importance, fournit des produits de deux sortes consommés surtout dans les ports de mer ; ce sont les *rôles ordinaires* et les *rôles menu-filés.*

Les rôles ordinaires sont de véritables cordes en feuilles de tabac préalablement mouillées et écôtées, dont les unes (Nord, Lot, Lot-et-Garonne) forment l'intérieur, et les autres (Virginie) l'enveloppe ou *robe*. Pendant que le rôleur dispose l'intérieur dans la robe, un enfant tourne un rouet auquel est fixée l'extrémité du *filé*, de façon à lui donner le degré convenable de torsion ; le filé est ensuite enroulé par kilo, autour de mandrins, pressé fortement pour acquérir une forme cylindrique, puis lié.

On n'emploie pour les rôles menu-filés que des feuilles de virginie de qualité supérieure. Chaque fileur écôte complétement son tabac, et obtient ainsi des demi-feuilles qu'il taille en rôles d'égale largeur, dont il fait, à l'aide d'un rouet que lui-même fait tourner, un filé de 4 millim. d'épaisseur environ. Celui - ci est enroulé par poids d'un hecto ou d'un demi-hecto, puis pressé.

FABRICATION DES TABACS A FUMER OU SCAFERLATIS.

Nous avons déjà parlé des manipulations que subissent les feuilles destinées à cette fabrication. Après avoir été triées, mouillées, écôtées, elles sont hachées au moyen de machines, dont les pièces principales sont :

Un couteau se mouvant dans des glissières verticales, et mis en mouvement au moyen d'une bielle par un axe coudé. L'arête de ce couteau est oblique à la direction de son mouvement, ce qui favorise beaucoup son aptitude à couper nettement ;

Deux systèmes de rouleaux horizontaux, l'un au-dessus de l'autre ; ces rouleaux sont tous reliés par des roues dentées qui leur communiquent un mouvement identique ;

Deux toiles sans fin placées chacune sur l'un des systèmes de rouleaux ; elles reçoivent dans leur intervalle les feuilles de tabac, les pressent et les conduisent sous le couteau ; leur intervalle à l'entrée du tabac est double de leur intervalle à sa sortie ;

Un excentrique fixé à l'axe coudé, qui agit sur une roue de rochet adaptée à l'un des rouleaux ; pendant que le couteau remonte, il imprime à la roue de rochet un léger mouvement qui, par l'intermédiaire des rouleaux et des toiles, se communique au tabac, et le fait marcher en avant de 1 ou 2 millim., suivant la largeur de coupe adoptée ; en descendant, le couteau sépare la tranche qui dépasse le plan où il se meut

A chacune de ces machines est préposé un ouvrier chargé d'introduire le tabac entre les toiles. Une seule peut hacher 1,000 kil. par jour.

Du *hachage*, le tabac passe à l'atelier des *fours à torréfaction*, qui sont de longues tables horizontales formées par des tuyaux de cuivre juxtaposés, dans lesquels circule de la vapeur chauffée à 120°. On étale le tabac sur les tables, en le remuant sans cesse pendant vingt minutes. La torréfaction a pour but de dépouiller le tabac de son excès d'humidité, et de lui faire acquérir le *frisé* qu'une dessiccation à l'air libre ne lui donnerait pas.

A la manufacture de Strasbourg, les fours sont remplacés avec avantage par une vis d'Archimède horizontale, animée d'un mouvement lent de rotation, et dans laquelle on fait circuler dans un sens un courant d'air chaud; dans l'autre, du tabac qui est remué pendant sa route par des fourchettes de fer placées sur son chemin.

Le scaferlati torréfié est étendu sur des claies, dans un séchoir à air libre, où l'on entretient une température moyenne de 22°. Il y perd 4 ou 5 p. 100 d'eau. On en forme ensuite des masses de 8,000 kilogr., qui sont mises en paquets. Cette dernière opération est curieuse par la rapidité de son exécution. Un paqueteur exercé fait 2,000 paquets par jour. Voici le procédé suivi : il plie une feuille de papier autour d'un mandrin ou *forme*, de façon à obtenir une enveloppe ouverte à un bout. Il introduit ensuite son mandrin ainsi habillé dans un moule en fer-blanc, dont les bords sont évasés, et le retire aussitôt : dans ce mouvement, l'enveloppe de papier abandonne le mandrin pour tapisser l'intérieur du moule. Le paqueteur la remplit alors de tabac pesé d'avance, foule celui-ci à l'aide du mandrin, et n'a plus qu'à retirer et fermer son paquet.

Outre le scaferlati ordinaire, appelé vulgairement *caporal*, la régie fabrique d'autres tabacs à fumer, nommés scaferlatis étrangers; ces derniers ne sont plus un mélange de feuilles de divers pays, comme le caporal, et sont composés exclusivement de l'une des cinq espèces suivantes : Maryland, Virginie, Varinas (Levant), Latakié; du reste, leur fabrication peu importante est la même que celle du scaferlati ordinaire.

CIGARES.

Cette fabrication exige un bon choix de feuilles et beaucoup d'adresse de la part des femmes auxquelles elle est spécialement confiée.

On ne fait en France que les cigares à 10 c., dits cigarres étrangers, et les cigares à 5 c., dits ordinaires, à bouts coupés ou à bouts tordus. Tous les cigares, dont le prix excède 10 c., sont achetés à l'étranger, et proviennent pour la plupart de la Havane.

Les feuilles que l'on consacre à la fabrication des cigares sont de deux

sortes : les feuilles pour robes, les feuilles pour intérieur. Les premières doivent être aussi grandes que possible et de belle apparence ; pour les dernières, on ne recherche qu'une bonne qualité.

Les feuilles pour intérieur sont le plus souvent légèrement humectées, puis écôtées, soit par les cigarières elles-mêmes, quand l'écôtage est facile, soit par des ouvrières spéciales, quand l'écôtage demande plus de temps, et qu'il paraît utile de diviser le travail.

Les feuilles pour robes, après avoir été mouillées assez fortement pour qu'elles soient fort souples et extensibles, passent aux mains des *coupeuses de robes*, qui les écôtent, les étalent tour à tour sur uneplanchette, et les taillent à l'aide d'un couteau, en morceaux de 25 centimètres environ de longueur; elles réunissent les robes en paquets qui sont distribués aux cigarières. Les coupures sont jointes aux feuilles pour intérieur.

La cigarière qui confectionne des bouts tordus, réunit longitudinalement, dans sa main gauche, plusieurs morceaux de feuilles plissées dont l'ensemble présente à peu près la forme d'un cigare; elle les enferme dans un dernier morceau plus grand, nommé *cape*, puis autour du tout elle enroule la robe dont elle maintient l'extrémité à l'aide d'une trace d'empois et du tortillon, très petite boule, qui termine la pointe des cigares à bouts tordus. Elle donne ensuite au cigare la longueur voulue, en coupant le bout avec des ciseaux. Quant aux bouts coupés, leur fabrication est encore plus simple, en ce qu'il n'y a pas de pointe à faire, et que la robe est directement appliquée sur l'intérieur, la cape étant supprimée.

Un cigare bien fait doit présenter les caractères suivants : égale résistance quand on le presse des doigts en divers endroits, aucune déchirure de la robe, pas de bosses ou autres défauts de forme; l'enveloppe ne doit pas être trop serrée, car il serait impossible de fumer le cigare quand il est sec.

Après leur confection, les cigares sont étendus sur des claies dans des séchoirs dont la température est maintenue entre 20 et 24°. Ils y demeurent huit jours, puis sont renfermés dans des caisses et déposés dans les magasins; on les y laisse le plus longtemps possible; au moment de l'expédition, on les réunit en paquets de 25, ou en boîtes de 250.

Les bouts coupés sont fabriqués avec du kentucky; les bouts tordus ordinaires, avec du kentucky et du maryland ; les cigares étrangers, avec du maryland, du java, du havane, du chine: ce dernier est uniquement employé pour les robes. On fait des cigares en havane pur, en havane-maryland, havane-java, java-maryland. Tous ces cigares sont fort inférieurs aux cigares fabriqués à Cuba.

Nous terminerons cet article par quelques chiffres qui peuvent être intéressants à connaître.

Il a été vendu en 1847 :

6,774,000 k.	de poudres diverses ;
10,349,000 k.	de tabacs à fumer ;
44,000 k.	rôles minces filés ;
281,000 k.	gros rôles ;
1,685 k.	carottes à râper ;
435,339 k.	carottes à fumer ;
175,000 k.	cigares Havane ;
515,408 k.	cigares français.

Le produit brut de la vente a été de 115,779,000 fr.

Le bénéfice net, de 85,900,000 fr.

Quand on compare ces chiffres à ceux de plusieurs années antérieures, on peut constater que la fabrication de la poudre est à peu près stationnaire ; que celle des tabacs à mâcher et à râper tend à décroître ; que celle des scaferlatis augmente considérablement, ainsi que celle des cigares.

CAFÉINE. — THÉINE. $C^8H^5Az^2O^2$ — $C^{16}H^{10}Az^4O^3$ (Payen.)

On a désigné sous le nom de *caféine* le principe cristallisable que l'on trouve dans le café, et l'on a donné ensuite le nom de *théine* à la substance que l'on peut extraire des différentes espèces de thé. Plus tard, on démontra que ces deux substances sont identiques.

On obtient la caféine en épuisant le café par l'eau bouillante, qui dissout cette substance, et, de plus, une certaine quantité d'acide malique et de malates acides. On précipite l'acide malique par l'acétate de plomb ; on filtre la liqueur ; l'excès de plomb est enlevé par l'hydrogène sulfuré, et en faisant concentrer convenablement la dissolution, on obtient de belles aiguilles soyeuses de caféine. D'après MM. Robiquet, Boutron et Payen, le café contient environ 2 à 5 p. 100 de caféine.

Les cristaux de caféine sont purifiés par une cristallisation dans l'éther, qui les dissout et les laisse cristalliser de nouveau.

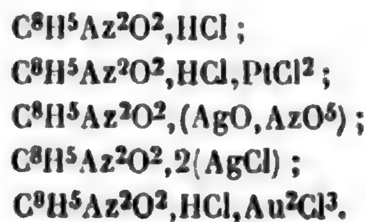
On peut, par un procédé exactement semblable à celui que nous venons de décrire, retirer la théine du thé.

M. Stenhouse a proposé de préparer la théine en traitant une décoction de thé par un léger excès d'acétate de plomb, en filtrant et en évaporant la liqueur à sec. Cet extrait, distillé avec précaution, donne de beaux cristaux de théine parfaitement blanche.

M. Péligot a pu retirer de 2 à 4 p. 100 de théine cristallisée en traitant une infusion chaude de thé par le sous-acétate de plomb et l'ammoniaque. On fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré pour enlever l'excès de plomb : en évaporant convenablement, on obtient de la théine cristallisée.

La théine est blanche; elle cristallise en longues aiguilles soyeuses ; elle ne paraît se combiner qu'avec les acides énergiques ; elle est fusible et volatile : elle se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa dissolution aqueuse est précipitée par le tannin. L'acide azotique la transforme en une matière cristalline que M. Stenhouse a nommée *nitrothéine*.

Les acides concentrés peuvent se combiner avec la caféine, mais l'eau et l'alcool détruisent ces combinaisons. On a analysé les composés suivants :



$C^8H^5Az^2O^2,HCl$;
$C^8H^5Az^2O^2,HCl,PtCl^2$;
$C^8H^5Az^2O^2,(AgO,AzO^5)$;
$C^8H^5Az^2O^2,2(AgCl)$;
$C^8H^5Az^2O^2,HCl,Au^2Cl^3$.

CAFÉ.

Le café a été principalement examiné par MM. Robiquet, Payen et Rochleder.

La semence du café est formée en grande partie par une substance ligneuse, cornée, qui se gonfle difficilement, même dans l'eau bouillante. Traitée par l'eau, elle abandonne à ce liquide de la caféine, des malates solubles et un acide particulier qui a été nommé caféique. L'acide caféique présente la propriété curieuse d'absorber l'oxigène sous l'influence des alcalis pour se transformer, comme l'a reconnu M. Payen, en une substance résineuse, jaune, insoluble dans l'eau, et qui forme avec les alcalis des sels colorés en brun.

D'après M. Payen, le café vert, traité par l'alcool, donne une dissolution qui, évaporée en consistance sirupeuse, laisse cristalliser un sel double formé par la combinaison de l'acide caféique avec la potasse et la caféine. Le café contient, en outre, une quantité considérable de substance huileuse qui peut s'élever jusqu'à 10 p. 100 ; on l'extrait facilement en laissant digérer du café vert concassé dans l'éther.

Si l'on abandonne dans l'eau, à la température de 20°, du café vert, il ne tarde pas à se manifester un phénomène de fermentation annoncé par un dégagement d'acide carbonique et d'acide sulfhydrique. Cette fermentation est due probablement à la décomposition d'une substance albumineuse et sulfureuse contenue dans le café.

Les corps qui se produisent dans la torréfaction du café n'ont pas encore été examinés avec soin. On sait seulement que, sous l'influence de la chaleur, la partie ligneuse de la semence éprouve une décomposition partielle et devient friable ; il se produit, en outre, un corps brun amer, soluble dans l'eau, qui provient sans doute de l'altération d'une substance gommeuse préexistant dans le café. Ce corps amer présente une

grande analogie avec celui qui prend naissance dans la torréfaction de l'amidon.

Mais le produit le plus intéressant de la torréfaction du café est celui qui donne l'arome. On peut l'isoler facilement en distillant, en présence de l'eau, 3 ou 4 kilogr. de café torréfié : on obtient ainsi une eau aromatique qui, agitée avec de l'éther, cède à ce liquide une huile brune, plus lourde que l'eau, qui a reçu le nom de *caféone* (Boutron et Fremy).

La caféone est légèrement soluble dans l'eau bouillante ; une quantité presque impondérable de caféone aromatise plus d'un litre d'eau.

On s'est assuré que la caféone et la substance amère du café résultent de la décomposition de la partie du café qui est soluble dans l'eau. En effet, du café vert, préalablement épuisé par l'eau, puis torréfié, ne cède à l'eau bouillante ni corps aromatique ni produit amer.

La torréfaction du café est fondée sur la facilité avec laquelle se décompose la partie de cette graine qui est soluble dans l'eau, et sur sa transformation en principe amer et en caféone sous l'influence de la chaleur. On doit arrêter la torréfaction au moment même où la partie ligneuse est devenue friable. Si la température était poussée trop loin, le ligneux et le corps gras contenus dans la semence produiraient des huiles empyreumatiques qui donneraient à la décoction de café une saveur très désagréable.

THÉOBROMINE. $C^7H^4Az^2O^2$.

En traitant les fèves de cacao par l'eau, et en suivant la même marche que pour la caféine, on peut obtenir une substance cristalline que l'on a nommée théobromine. Cette substance est à peine soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle se volatilise vers 250°. Le tannin ne la précipite pas de sa dissolution. On doit la considérer comme un alcali très faible. Elle forme, avec les acides concentrés, des combinaisons qui sont détruites par l'eau.

Elle s'unit, comme la caféine, avec l'azotate d'argent ; son chlorhydrate se combine au chlorure de platine.

PIPÉRINE. $C^{34}H^{18}AzO^6$.

La pipérine a été découverte par Œrstedt, dans les différents poivres. On l'obtient en traitant le poivre long par de l'alcool, qui dissout la pipérine et une substance résineuse. On évapore l'alcool et l'on reprend le résidu par une eau alcaline qui enlève la résine ; la pipérine est reprise alors par l'alcool et peut être purifiée facilement par deux cristallisations successives.

La pipérine est blanche ; elle cristallise facilement en beaux prismes quadrilatères ; elle est insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau

bouillante et dans l'éther ; son véritable dissolvant est l'alcool. Lorsqu'on la chauffe, elle entre en fusion et se décompose bientôt. Elle contracte avec les acides énergiques des combinaisons qui sont facilement détruites par l'eau. La pipérine est donc, comme la caféine, une base organique très faible.

D'après MM. Rochleder et Wertheim, la pipérine serait une combinaison d'aniline avec un acide azoté que ces chimistes ont décrit. On pourrait même reproduire la pipérine en combinant deux équivalents de l'acide azoté avec un équivalent d'aniline.

BASES DÉRIVÉES DE L'ESSENCE DE MOUTARDE.

On a trouvé en 1833 (MM. Dumas et Pelouze) une combinaison d'essence de moutarde et d'ammoniaque, qui est devenue le point de départ de plusieurs observations très importantes que l'on doit surtout à MM. Will et Warrentrapp.

La combinaison de l'essence de moutarde avec le gaz ammoniac est une véritable base salifiable à laquelle MM. Will et Warrentrapp ont donné le nom de *thiosinamine*. Cette base a pour formule : $C^8H^8Az^2S^2$.

Les oxides métalliques, et particulièrement ceux de plomb et de mercure, enlèvent tout le soufre de la thiosinamine, tandis qu'une partie de l'hydrogène de cette base s'unit à l'oxigène de ces oxides pour former de l'eau. Il résulte de cette réaction une seconde base organique, qui ne contient plus de soufre et qui a pour formule : $C^8H^6Az^2$.

L'équation suivante rend compte de la formation de cette base nouvelle : $C^8H^8Az^2S^2 + 2PbO = 2PbS + 2HO + C^8H^6Az^2$.

La sinamine a été découverte par MM. Robiquet et Bussy. MM. Warrentrapp et Will ont déterminé sa composition.

L'essence de moutarde pure cède aussi son soufre à l'oxide de plomb, ainsi que l'a observé M. Simon, et donne naissance à un troisième alcali organique, appelé *sinapoline*, et représenté par la formule : $C^{14}H^{12}Az^2O^2$.

Bases artificielles diverses.

La distillation du sulfocyanhydrate d'ammoniaque par la chaleur a donné naissance à une base : la *mélamine* $C^6H^6Az^6$ qui, traitée par les acides concentrés, en a donné une autre, l'*amméline* $C^6H^5Az^5O^2$.

Ces deux bases ont été découvertes par M. Liebig.

L'*ammoni-aldéhyde*, combinaison de l'aldéhyde avec l'ammoniaque, est décomposée par l'acide sulfhydrique, et donne naissance à un alcali sulfuré, la *thialdine*, analogue à la thiosinamine, et qui a pour formule : $C^{12}H^{13}AzS^4$. (MM. Liebig et Wœhler.)

La formation de cette base dans la réaction de l'hydrogène sulfuré sur une dissolution aqueuse d'ammoni-aldéhyde, s'explique facilement :

3 équivalents d'ammoni-aldéhyde et 6 équivalents d'acide sulfhydrique

produisent 1 équivalent de thialdine $C^{12}H^{13}AzS^4$, six équivalents d'eau et 2 équivalents de sulfhydrate d'ammoniaque.

On a donc $C^{12}H^{21}Az^3O^6 + 6HS = C^{12}H^{13}AzS^4 + bHO + 2(AzH^3,HS)$.

Lorsqu'on traite l'ammoni-aldéhyde par l'acide sélénhydrique, on obtient une base séléniée qui a été nommée *sélénaldine*.

MM. Liebig et Redtenbacher ont reconnu que l'ammoni-aldéhyde s'unit au sulfure de carbone et produit un composé instable qui se dédouble en eau et en une base organique sulfurée dont l'équivalent est très léger. Si on ajoute à l'ammoni-aldéhyde $C^4H^7AzO^2$ un équivalent de sulfure de carbone CS^2, et qu'on retranche de cette substance 2 équivalents d'eau H^2O^2, on reconnaît que le reste $C^5H^5AzS^2$ représente la composition de la nouvelle base qui a été appelée *carbothialdine*.

L'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur les hydrocarbures nitrés est venue enrichir la chimie de plusieurs alcaloïdes nouveaux.

Le cumène nitré a produit la cumine $C^{18}H^{13}Az$, indiquée par M. Cahours et étudiée par M. Nicholson. Suivant M. Hoffmann, cette base se combine directement avec le cyanogène, pour donner une nouvelle base qu'il a appelée *cyanocumine*, et qui a pour formule $CyC^{18}H^{13}Az$.

En faisant réagir le sulfhydrate d'ammoniaque sur le binitrocumène, M. Cahours a obtenu la *nitrocumine* qui a pour formule $C^{18}H^{12}(AzO^4)Az$.

Ces composés ont donné à MM. Nicholson et Cahours des corps analogues aux amides et aux anilides.

Le toluène nitré (benzoène nitré) et le toluène binitré (benzoène binitré) ont donné à MM. Hoffmann, Muspratt et Cahours la *toluidine* $C^{14}H^9Az$ et la *toluidine nitrée* $C^{14}H^8(AzO^4)Az$.

M. Hoffmann a vu que le cyanogène se combinait directement avec la toluidine, et a obtenu ainsi la *cyanotoluidine* $CyC^{14}H^9Az$.

L'anisol binitré a donné à M. Cahours l'*anisidine nitrée* $C^{14}H^8Az^2O^6$.

L'action de l'hydrosulfate d'ammoniaque sur la benzone binitrée et la nitrobenzamide a produit la *flavine* $C^{26}H^{12}Az^2O^2$, et la *carbanilamide* $C^{14}H^8Az^2O^2$, qui représente du carbonate double d'ammoniaque et d'aniline, moins 2 épuivalents d'eau. Ces deux bases ont été découvertes, la première, par MM. Chancel et Laurent; la seconde, par M. Chancel.

L'action du potassium sur l'éther cyanhydrique a donné, entre autres produits, à MM. Frankland et Kolbe, un nouvel alcaloïde qu'ils ont appelé *cyanéthine*, qui a pour formule $C^{18}H^{15}Az^3$. C'est un polymère de l'éther cyanhydrique.

En étudiant l'action de la potasse sur les éthers cyaniques et cyanuriques de l'alcool et de l'esprit de bois, M. Wurtz a obtenu deux bases particulières qui possèdent quelques unes des propriétés de l'ammoniaque et qui cependant en diffèrent par certains caractères. Ainsi leurs chlorhydrates sont solubles dans l'alcool, tandis que le chlorhydrate d'ammoniaque y est insoluble.

M. Wurtz appelle ces deux bases :

Éthylammoniaque. . . . C^4H^7Az ;
Méthylammoniaque. . . C^2H^5Az.

Lophine $C^{46}H^{17}Az^2$. M. Laurent a découvert cette base parmi les produits de la distillation de l'hydrobenzamide, composé cristallin qui résulte de l'action de l'ammoniaque sur l'essence d'amandes amères.

Amarine $C^{42}H^{18}Az^2$. Cette base organique a été trouvée par M. Laurent. Elle se forme par la réaction du gaz ammoniac sur une dissolution alcoolique d'essence d'amandes amères.

M. Fownes l'a obtenue aussi en faisant réagir le sulfhydrate d'ammoniaque sur l'hydrobenzamide, avec laquelle elle est isomérique.

BASES D'ORIGINE ANIMALE.

On peut extraire de l'économie animale un certain nombre de corps azotés qui jouissent de propriétés basiques ; nous donnerons ici leurs formules :

Urée. . . . . = $C^2H^4Az^2O^2$;
Sucre de gélatine ou Glycocolle. . . = $C^4H^5AzO^4$;
Guanine . . . . = $C^{10}H^5Az^5O^2$;
Xanthine . . . . = $C^{10}H^4Az^4O^2$;
Créatinine . . . . = $C^8H^7Az^3O^2$;
Sarcosine. . . . . = $C^6H^7AzO^4$;
Cystine. . . . . = $C^6H^6AzO^4S^2$;
Aposépedine . . . . = $C^{12}H^{13}AzO^4$.
Cantharidine. . . . .

Ces bases seront étudiées dans la chimie animale ; nous ne parlerons ici que de la *guanine* et la *cantharidine*.

GUANINE. $C^{10}H^5Az^5O^2$.

Cette base a été retirée du guano par M. Unger.

Elle est jaune et cristalline ; elle se dissout avec facilité dans les alcalis, et même dans les eaux de chaux et de barite. Elle forme avec les acides des sels peu stables qui sont décomposés par l'eau.

La guanine, traitée par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, se transforme, d'après M. Unger, en un acide guanique qui aurait pour formule $C^{10}H^9Az^4O^7,2HO$.

CANTHARIDINE. $\begin{cases} C^{10}H^6O^4 & \text{Robiquet.} \\ C^6H^7AzO^6 & \text{Liebig.} \end{cases}$

Cette base a été découverte par M. Robiquet.

A l'état pur, elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool bouillant. Elle est volatile sans décomposition. Elle est très vénéneuse; c'est le principe actif des cantharides.

CORPS NEUTRES.

LIGNEUX.

On a considéré pendant longtemps le tissu fibreux du bois, dépouillé par l'action des dissolvants des petites quantités de matières étrangères qu'il contient, comme étant un principe immédiat pur; mais M. Payen a démontré que la substance qui était considérée comme du ligneux pur était un mélange de différents corps, et qu'elle se composait d'une juxta-position de cellules allongées, tapissées à leur intérieur par une matière dure et amorphe qui se trouve en couches plus ou moins irrégulières.

On peut donc dire que chaque cellule du bois est formée principalement d'une substance extérieure à laquelle M. Payen donne le nom de *cellulose*, et d'une *matière incrustante* dont la composition paraît être assez complexe. On trouve en outre dans les cellules une matière azotée qui est souvent assez abondante et qui paraît précéder la formation des cellules dans le cambium. (Pl. 42.)

CELLULOSE.

La cellulose a pour composition $C^{12}H^{10}O^{10}$. Elle est donc isomérique avec l'amidon. Sa composition en centièmes est exprimée par les nombres suivants :

C =	44,44
H =	6,18
O =	49,38
	100,00

La cellulose constitue en grande partie le vieux linge, la charpie, le papier et la moelle du sureau. Le papier à filtre de Suède, dit *papier de Berzélius*, est de la cellulose presque pure.

Pour l'obtenir dans un état de pureté absolue, il suffit de traiter successivement ces différents corps par l'eau, l'alcool, l'éther, par des acides faibles et des alcalis étendus; on peut encore préparer la cellulose avec du coton commun, ou bien avec la moelle de l'*yschœnomene paludosa* qui fournit le papier de riz.

Les spongioles des radicelles des jeunes plantes donnent aussi facilement

de la cellulose pure; mais la purification de la cellulose présente de grandes difficultés, lorsque les tissus organiques qui la contiennent sont fortement organisés comme dans les feuilles. La cellulose contenue dans le ligneux se retrouve en grande partie dans les excréments des ruminants; la cellulose n'est pas digérée, tandis que les autres parties du ligneux sont complétement absorbées.

La cellulose pure est blanche, solide, diaphane, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, les huiles fixes et volatiles. Sa densité est 1,525.

L'eau la désagrége assez facilement, lorsque son organisation n'est pas très avancée.

L'acide sulfurique la dissout sans la colorer et la transforme en dextrine, puis en glucose, comme l'a démontré M. Braconnot; dans cette expérience on fait réagir 140 parties d'acide sulfurique sur 100 parties de charpie. Le mélange forme un magma gommeux, on le sature par la craie, on filtre et l'on trouve dans la liqueur de la dextrine ou du glucose.

On admet que, sous l'influence des acides, la cellulose se change d'abord en amidon; M. Payen s'est assuré, en effet, que la cellulose traitée par de l'acide sulfurique étendu acquiert la propriété de se colorer en bleu par l'iode.

Du reste, la cellulose que l'on trouve à l'état rudimentaire dans certaines plantes cryptogames se colore en bleu sous l'influence de l'iode; lorsque la cellulose est fortement agrégée, elle ne se colore pas par l'iode: les acides mêmes étendus agissent à la longue sur la cellulose, la colorent en brun et la rendent friable: c'est ainsi qu'une pâte à papier qui n'a pas été complétement débarrassée d'acide par les lavages, donne un papier qui est sans consistance et qui se colore en jaune à l'air.

La cellulose, plongée dans l'acide azotique fumant, se combine avec l'acide sans changer de forme et constitue un corps très inflammable qui sera décrit plus loin sous le nom de *pyroxyline* ou *fulmi-coton*.

On voit que toutes ces réactions tendent à rapprocher la cellulose de l'amidon et semblent démontrer que ces deux corps sont des modifications isomériques de la même substance. Du reste, en observant la cellulose dans ses différents états naturels, on reconnaît qu'elle offre des degrés de cohésion très différents, depuis les fibres résistantes des plantes ligneuses et textiles jusqu'aux membranes friables qui forment le tissu des cryptogames; la cellulose se rapproche alors beaucoup de la substance amylacée.

Les dissolutions alcalines étendues n'exercent pas sensiblement d'action sur la cellulose; il en est de même du chlore. C'est sur ces propriétés que sont fondées les opérations du blanchiment des tissus de chanvre, de lin et de coton.

Cependant le chlore ou les alcalis employés en excès finissent par

désagréger la cellulose et la détruire complétement; l'hypochlorite de chaux donne les mêmes résultats.

L'enveloppe des tuniciers, qui appartiennent aux derniers échelons de l'organisation animale, a présenté à MM. Lœwig et Kœliker tous les caractères de la cellulose.

La cellulose faiblement agrégée, comme dans le parenchyme des jeunes feuilles, les lichens, les périspermes de certains fruits, peut servir d'aliment comme la matière amylacée. Sous la forme de tubes longs, plus ou moins épais et fortement agrégés, elle constitue les filaments de diverses plantes textiles, du lin, du chanvre, du coton, de l'agave, du phormium tenax, du bananier, de l'urtica nivea, qui servent à la fabrication des fils, des cordes, des tissus, des papiers, du carton, de la pyroxyline.

D'après M. Malaguti, l'amidon peut exister normalement dans le chanvre. Certaines parties de chanvre bleuissent par la teinture d'iode et donnent toutes les réactions de l'amidon. Les fils de chanvre écrus qu'on trouve dans le commerce contiennent aussi quelquefois des quantités très sensibles d'amidon. L'amidon contenu dans les fils écrus n'est pas toujours éliminé par un blanchissage opéré à une température inférieure à l'eau bouillante : il faut, pour l'enlever, des lavages prolongés à 100°.

M. Malaguti a constaté que les toiles naturellement amylacées abandonnent à l'eau bouillante un milligramme d'amidon par centimètre carré.

D'après M. Tilley, le dépôt mucilagineux qu'on observe quelquefois dans les dissolutions de sucre contenant de l'acide carbonique, serait principalement formé par une matière insoluble dans l'eau, l'alcool, les acides et les alcalis, qui présenterait la composition et les propriétés de la cellulose. Cette matière n'offre aucune des réactions des gommes, des sucres et de l'amidon. Elle donne de l'acide oxalique lorsqu'on la traite par l'acide azotique.

MATIÈRE INCRUSTANTE.

La matière incrustante prédomine dans les bois durs; elle est abondante dans les noyaux de fruits : c'est elle qui forme les concrétions pierreuses de certaines poires. Elle est déposée en couches plus ou moins épaisses et irrégulières dans les cellules allongées des tissus ligneux. Elle est plus abondante dans le *cœur* que dans l'*aubier*. Elle est souvent colorée en jaune ou en brun; on la trouve en plus grande quantité dans les bois lourds et durs que dans les bois blancs et légers.

On peut extraire la matière incrustante du bois en broyant celui-ci pendant un certain temps dans un mortier. La matière incrustante, qui est friable, est séparée par un tamisage; on la purifie ensuite par l'alcool.

La matière incrustante diffère par sa composition de la cellulose. Elle contient plus d'hydrogène que la cellulose et ne peut pas être représentée dans sa composition par du carbone et de l'eau. La matière incrustante, contenant un excès de carbone et d'hydrogène par rapport à l'oxigène, donne plus de chaleur par la combustion que la cellulose; aussi les bois durs, qui sont riches en matière incrustante, ont un pouvoir calorifique notablement plus élevé que les bois tendres.

La composition des bois varie donc avec les proportions de cellulose et de matière incrustante qu'ils contiennent.

La matière incrustante se colore en noir par l'acide sulfurique, et se dissout dans le chlore. Ces deux propriétés permettent de la distinguer de la cellulose; ainsi la partie du bois qui noircit sous l'influence de l'acide sulfurique concentré n'est pas la cellulose, mais bien la matière incrustante.

M. Payen n'a pas trouvé la même composition élémentaire à la substance incrustante extraite des différents bois : il y a reconnu quatre principes immédiats qu'il a désignés par les noms de *lignose*, *lignone*, *lignin* et *ligniréose*.

1° *Lignose*, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'ammoniaque, soluble dans la potasse et la soude.

2° *Lignone*, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans l'ammoniaque, la potasse et la soude.

3° *Lignin*, insoluble dans l'eau et l'éther, soluble dans l'alcool, la potasse, la soude et l'ammoniaque.

4° *Ligniréose*, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la potasse, la soude et l'ammoniaque.

A poids égal, la quantité d'acide acétique produit par la distillation d'un bois, augmente avec la quantité de matière incrustante qu'il contient (Payen).

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DU BOIS ET DES COMBUSTIBLES (1).

Le bois est plus dense que l'eau; il ne flotte qu'à cause de l'air qu'il contient dans ses pores. La densité d'un bois blanc, d'érable ou de sapin, est de 1,46 ; celle des bois lourds, de chêne ou de hêtre, est de 1,53. Du reste, l'âge, le climat, la nature du sol exercent une grande influence sur la densité d'une même espèce de bois.

Le bois vert contient, en moyenne, 40 p. 100 d'eau : par une dessiccation de 8 à 10°, il n'en perd que 25 p. 100. C'est dans cet état que se trouve ordinairement le bois, qui contient par conséquent le quart de son poids d'eau. Cette eau est évidemment nuisible à la combustion;

(1) Les propriétés des combustibles que nous donnons ici sont extraites en grande partie d'un article que M. Ebelmen a publié sur ce sujet dans le *Dictionnaire des Arts et Manufactures*.

elle demande une grande quantité de chaleur pour passer à l'état de vapeur. Dans plusieurs usines, on fait sécher le bois avant de l'employer. Le bois desséché à 100° et exposé de nouveau à l'air, à la température ordinaire, reprend de 8 à 12 p. 100 d'eau.

On donne le nom d'*unité de chaleur* ou de *calorie* à la quantité de chaleur nécessaire pour élever un kilogramme d'eau de 1 degré du thermomètre centigrade.

On admet, quoique cela ne soit pas entièrement exact, que la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un poids P d'eau, du degré T au degré T', est représentée par $P(T'-T)$. Ainsi pour élever 7 kilogr. d'eau de 15 à 20°, il faudrait $7 \times (20-15)$ ou 35 unités de chaleur. La puissance calorifique d'un combustible sera donc représentée par le nombre d'unités de chaleur produites par la combustion complète d'un kilogramme de ce combustible.

M. Welter avait admis que tous les combustibles dégageaient la même quantité absolue de chaleur, lorsqu'ils se combinaient avec la même quantité d'oxigène, ou, en d'autres termes, que la chaleur dégagée était proportionnelle à la quantité d'oxigène entré en combinaison. Les expériences de Dulong ne sont pas venues confirmer cette loi. En effet, des poids égaux de carbone et d'hydrogène prennent, pour se transformer en acide carbonique et en eau, des quantités d'oxigène qui sont entre elles dans le rapport de 1 à 3, tandis que les chaleurs produites sont entre elles dans le rapport approximatif de 1 à 5.

Si la loi de Welter n'est pas exacte pour les combustibles qui diffèrent entre eux par leur état physique, comme le carbone et l'hydrogène, on peut la considérer comme s'approchant sensiblement de la vérité, lorsqu'on veut comparer le pouvoir calorifique de combustibles qui se trouvent dans le même état physique, comme le bois, la tourbe, la houille. En se fondant sur la loi de Welter, M. Berthier a fait connaître une méthode très simple qui permet d'apprécier la valeur calorifique d'un combustible sans connaître sa composition élémentaire. On mêle intimement 1 gr. de combustible à essayer avec 30 ou 40 gr. de litharge; on introduit le mélange dans un creuset de terre, et on le recouvre de 20 à 30 gr. de litharge. On place le creuset dans un fourneau et on le porte progressivement au rouge; on donne ensuite un coup de feu pour faire fondre la masse qui se trouve dans le creuset. On trouve dans le creuset une fois refroidi un culot de plomb recouvert d'une scorie formée par l'oxide de plomb non réduit, les cendres du combustible et une certaine quantité de silice du creuset. On sépare très facilement le culot de plomb de la scorie et on en détermine le poids. Dans cette opération, la partie combustible du corps soumis à l'essai se transforme complétement en eau et en acide carbonique sous l'influence de l'oxigène de l'oxide de plomb. D'après la loi de Welter, le poids du plomb obtenu est donc exactement

proportionnel à la quantité d'oxigène que le combustible a pris pour brûler, et, par suite, à son pouvoir calorifique. Or, on sait que le carbone peut réduire 34 fois son poids de plomb à l'état métallique. Si P représente le poids du combustible, le pouvoir calorifique du combustible essayé sera $\frac{P}{34} \times 7224 = 212{,}5$.

Plus un combustible contient de carbone et d'hydrogène, plus sa valeur calorifique est considérable.

Nous donnerons ici les nombres de calories obtenus pour quelques corps combustibles.

	Pour 1 lit. de vapeur.	Pour 1 kil.
Carbone	7,858	7224
Hydrogène	3,130	34995
Hydrogène protocarboné	9,560	11900
Hydrogène bicarboné	15,300	12170
Oxide de carbone	3,130	2500

Lorsqu'un combustible renferme l'oxigène et l'hydrogène dans les mêmes rapports que l'eau, son pouvoir calorifique peut être déterminé par la proportion de carbone qu'il contient ; si l'hydrogène est en excès, on transforme une partie de l'hydrogène en eau au moyen de tout l'oxigène, et on ajoute l'hydrogène en excès au carbone pour avoir le pouvoir calorifique. On voit donc que la composition élémentaire d'un combustible peut donner son pouvoir calorifique.

Le bois simplement desséché à l'air, et contenant encore 25 p. 100 d'eau, n'équivaut guère, en moyenne, qu'à 38 ou 40 p. 100 de carbone, et son pouvoir calorifique se trouve compris entre 2,800 et 2,900. Le pouvoir calorifique du charbon de bois est plus considérable que celui du bois ; il est généralement compris entre 6,500 et 7,000.

Les bois contiennent, outre le carbone, l'hydrogène et l'oxigène qui constituent leur partie combustible, un certain nombre de substances minérales fixes qui forment les cendres. La proportion des cendres est toujours très faible et varie, du reste, dans le même végétal. Ainsi les feuilles et l'écorce des bois donnent plus de cendres que les branches ; les branches en donnent plus que le tronc. Nous extrayons ici d'un travail de M. Berthier les quantités de cendres que laissent les principaux bois.

	Cendres.
Peuplier, érable, bourdaine, liége	0,0020
Buis	0,0036
Chêne écorcé, fusain, frêne, aulne, sapin, pin, noisetier, bouleau	0,0040
Epine	0,0050
Tremble	0,0060
Toile de fil	0,0090
Coton blanc	0,0100

Écorce de chêne.	0,0120
Acajou, ébène	0,0160
Fagots.	0,0220
Fougères	0,0450

Les cendres du bois se composent de sels alcalins solubles qui sont formés par la combinaison de la potasse et de la soude avec les acides carbonique, sulfurique, chlorhydrique, et de matières insolubles qui contiennent de l'acide carbonique, de l'acide phosphorique et de la chaux, de la magnésie, des oxides de fer, de manganèse et de la silice.

Le bois se décompose lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur; il commence à s'altérer vers 140°.

Les produits de la distillation du bois varient avec la nature du ligneux et la température à laquelle on le décompose. On observe constamment dans cette distillation un dégagement de gaz inflammable, de l'eau qui tient en dissolution de l'acide acétique et de l'esprit de bois, de l'acétate de méthylène et différentes substances goudronneuses. Nous donnerons la composition des gaz qui se produisent au commencement et à la fin de la distillation du bois.

Gaz dégagés au commencement de la distillation :

Acide carbonique.	= 44,9
Oxide de carbone.	= 36,8
Hydrogène.	= 16,8
Azote et perte	= 1,5

Gaz dégagés à la fin de la distillation :

Acide carbonique.	= 29,2
Oxide de carbone	= 24,9
Hydrogène.	= 44,2
Azote et perte	= 1,7

Le résidu de la distillation est du charbon qui conserve la forme du bois. Les quantités de charbon produit varient avec la rapidité même de la distillation : on en obtient de 13 à 28 p. 100.

Les bois d'un tissu compacte et serré, comme le chêne, le hêtre, le charme, se carbonisent plus lentement que les bois blancs et laissent aussi un dépôt de charbon plus considérable. Les charbons produits par les bois légers brûlent rapidement et avec flamme.

On emploie dans quelques hauts-fourneaux des Ardennes un combustible que l'on désigne sous le nom de *bois torréfié* ou de *bois roux*. On le prépare en plaçant du bois ordinaire dans des cylindres en fonte qui sont chauffés par la flamme perdue des hauts-fourneaux ; le bois perd ainsi jusqu'à 50 p. 100 de son poids et produit en brûlant plus de chaleur que le bois ordinaire.

Lorsqu'on traite le bois par l'acide sulfurique, on obtient, comme nous l'avons dit précédemment, de la dextrine et du glucose ; mais il se forme

en outre dans cette réaction un acide double qui a pour formule : $C^{16}H^{16}O^{16},2SO^3$, et que l'on nomme acide végéto-sulfurique.

Pour obtenir cet acide, on traite le bois par un grand excès d'acide sulfurique ; on sature ensuite l'acide par le carbonate de plomb qui forme du sulfate de plomb insoluble et du *végéto-sulfate de plomb* soluble ; on filtre la liqueur et l'on décompose le sel de plomb soluble par l'hydrogène sulfuré qui isole l'acide *végéto-sulfurique*. Cet acide possède une saveur fortement acide ; il se combine à toutes les bases et forme des sels cristallisables. Le ligneux paraît du reste se combiner avec l'acide sulfurique en plusieurs proportions.

Le bois s'altère facilement lorsqu'on l'expose à l'influence simultanée de l'air et de l'humidité ; il se colore, se désagrége et transforme l'oxigène de l'air en acide carbonique. C'est dans ces conditions que se forment le *terreau* et la *tourbe*.

TOURBE.

La tourbe provient de l'altération qu'éprouvent dans les lieux marécageux les plantes aquatiques herbacées.

La tourbe se trouve en bancs horizontaux souvent fort épais : on y rencontre quelquefois des débris de poteries et d'ustensiles divers qui prouvent son origine toute moderne.

On peut distinguer deux espèces de tourbes qui correspondent à des états de décomposition différents : 1° la *tourbe compacte* qui est brune et dans laquelle on distingue quelques débris de végétaux ; 2° la *tourbe herbacée* qui est spongieuse et formée de débris de végétaux très faciles à reconnaître.

La tourbe s'exploite au printemps ; on l'extrait en briquettes qu'on laisse dessécher à l'air pendant l'été : elle éprouve alors un retrait de 3/5 à 4/5. Le poids du mètre cube de la tourbe est en général compris entre 250 et 400 kil.

La tourbe se rapproche beaucoup du terreau par sa composition chimique ; les alcalis étendus peuvent en extraire une quantité considérable d'acide ulmique.

Voici, d'après M. Regnault, la composition d'une tourbe de Vulcaire, près d'Abbeville, qui était dans un état de décomposition avancée.

Cette tourbe avait été desséchée à 100° avant l'analyse :

Hydrogène . . . . =	5,63
Carbone . . . . =	57,03
Oxigène . . . . =	29,67
Azote . . . . =	2,09
Cendres . . . . =	5,58
	100,00

En comparant cette analyse à celle du ligneux, on voit que la proportion de carbone est plus considérable dans la tourbe que dans le ligneux et que l'hydrogène se trouve en excès sur l'oxigène.

Le pouvoir calorifique d'une tourbe de bonne qualité est compris entre 3000 et 3500.

La composition des cendres de la tourbe varie avec la nature des terrains qui avoisinent les gîtes tourbeux.

Le charbon que l'on fait avec la tourbe est en général très friable et très léger : il est peu employé.

M. Reece a fait sur la tourbe des expériences qui permettent d'espérer que cette matière, répandue avec tant de profusion dans un grand nombre de pays, donnera lieu à une nouvelle industrie très importante. Il a vu que la tourbe donnait, par la distillation, des goudrons dont on peut extraire des carbures d'hydrogène liquides propres à l'éclairage, de la paraffine, de l'esprit de bois et une quantité d'ammoniaque représentant en sulfate d'ammoniaque 3 p. 100 du poids de la tourbe même.

M. Peigné Delacourt, en France, et M. Reece, en Irlande, vont exploiter sur une grande échelle cette nouvelle industrie, qui fournira à l'agriculture et aux fabriques d'alun, de grandes quantités de sels ammoniacaux.

COMBUSTIBLES FOSSILES.

LIGNITE, HOUILLE ET ANTHRACITE.

On divise ordinairement les combustibles fossiles en trois grandes classes : lignite, houille et anthracite. L'anthracite et la houille se trouvent dans les terrains de transition et dans les terrains secondaires. Les lignites appartiennent aux terrains tertiaires. Les combustibles fossiles proviennent évidemment de l'altération des substances végétales. On trouve, en effet, dans les lignites qui se rapprochent le plus de l'époque actuelle, des parties qui présentent des traces d'organisation végétale, et qui lient les lignites aux bois fossiles et aux tourbes. On trouve également dans les lignites des parties qui présentent une grande analogie avec les houilles : par la seule inspection, on peut constater dans les combustibles fossiles un passage graduel des substances ligneuses aux anthracites qui sont formées presque exclusivement de carbone. Nous donnerons ici, sous la forme de tableau, le résumé d'un travail de M. Regnault sur les combustibles fossiles, dans lequel se trouvent indiqués par l'analyse les changements que la substance ligneuse a éprouvés dans sa composition en se transformant successivement en lignite, en houille et en anthracite.

DÉSIGNATION DES combustibles.	LIEUX D'OU ils proviennent.	NATURE DU coke.	DENSITÉS.	COMPOSITION.				COKE laissé par la calcination	POUVOIR calorifique d'après la loi de Welter.
				Carbone.	Hydrogène.	Oxigène et azote.	Cendres.		
Anthracite.	Pays de Galles. . . .	Pulvérulent. . .	1,348	92,56	3,33	2,53	1,58	89,5	7300
—	Lamure	Pulvérulent. . .	1,362	89,77	1,67	3,99	4,57	90,0	6800
Houilles grasses et dures.	Alais.	Boursouflé . . .	1,322	89,27	4,85	4,47	1,41	77,7	7370
Houilles grasses maréchales.	Rive-de-Gier (Grand-Croix).	Très boursouflé.	1,298	87,45	5,14	5,63	1,78	68,5	7270
Houilles grasses à longue flamme	Lancashire (cannel coal).	Boursouflé . . .	1,317	83,75	5,66	8,04	2,55	57,9	7050
Houilles grasses à longue flamme . , ...	Commentry	Boursouflé . . .	1,319	82,72	5,29	11,75	0,24	63,4	6730
Houilles sèches à longue flamme	Blanzy.	Fritté	1,362	76,48	5,23	16,01	2,28	57,0	6230
Lignite parfait (terrain tertiaire.	Dax	Pulvérulent. . .	1,272	70,49	5,59	18,93	4,99	49,1	5790
Lignite imparfait.	Grèce.	Pulvérulent. . .	1,185	61,20	5.00	24,78	9,02	38,9	4830
Bois fossile.	Usnach.	Pulvérulent. . .	1,167	56,04	5,70	36,07	2,19	»	4320
Lignite passant au bitume	Ellbogen.	Boursouflé . . .	1,157	73,79	7,46	13,79	4,96	27.4	6580
Asphalte.	Cuba.	Boursouflé . . .	1,063	79,18	9,30	8,72	2,80	9,0	7500

On peut tirer la conséquence suivante de ce tableau : la proportion de charbon laissée par un combustible fossile est d'autant plus grande que ce combustible renferme moins d'hydrogène, d'oxigène et d'azote.

Le pouvoir calorifique des anthracites et des houilles est au moins égal à celui du charbon. A mesure qu'on se rapproche des combustibles de l'époque actuelle, le pouvoir calorifique diminue rapidement. Les bitumes seuls font exception à cette règle.

A mesure que la décomposition de la substance organique avance, la proportion d'oxigène et d'hydrogène diminue graduellement, tandis que la quantité de charbon augmente.

Propriétés des houilles. Les houilles sont formées par un mélange de différents corps insolubles dans tous les dissolvants et que l'on n'a pu, par conséquent, séparer les uns des autres. La *propriété collante* des houilles, c'est-à-dire la facilité qu'elles ont de se ramollir et de se coller au feu, dépend en général du rapport entre l'oxigène et l'hydrogène. Une houille est d'autant plus collante qu'elle contient un plus grand excès d'hydrogène par rapport à l'oxigène. Quand la proportion d'hydrogène devient très considérable, comme dans les bitumes, il ne reste plus sensiblement de coke ; presque tout le charbon passe alors à l'état de carbures d'hydrogène qui sont volatils.

Les *houilles grasses* et *dures* servent surtout à la fabrication du coke, qui est peu boursouflé, dense et doué d'une forte cohésion : il est d'un bon emploi pour la fusion des minerais de fer.

Les *houilles grasses maréchales* ou les *houilles grasses à longues flammes* conviennent surtout pour les forges ou pour le chauffage des fours à réverbère. Elles sont surtout employées dans la fabrication du gaz de l'éclairage, parce qu'elles donnent une grande quantité de produits gazeux. Le coke qu'elles produisent est boursouflé et ne convient pas en général aux applications métallurgiques.

Les houilles maigres ou les houilles sèches à longues flammes donnent un coke qui a peu de consistance. Elles sont employées pour chauffer les chaudières à vapeur, et sont appliquées aux usages qui n'exigent pas une haute température. Elles conviennent peu aux opérations métallurgiques.

La pyrite martiale se rencontre fréquemment dans les houilles et nuit beaucoup à leur qualité. En effet, le soufre qu'elles contiennent altère rapidement le fond des chaudières, et modifie les propriétés des métaux avec lesquels le combustible se trouve en contact.

Les houilles donnent, par leur distillation, de l'eau, des gaz combustibles, de l'ammoniaque, des huiles empyreumatiques et des goudrons contenant un carbure d'hydrogène solide, qui a reçu le nom de *naphtaline*. Nous examinerons les propriétés de ce corps en traitant des carbures d'hydrogène.

PROCÉDÉS DE CONSERVATION DU BOIS.

La conservation du bois est une des questions les plus importantes de la chimie appliquée à l'industrie. Le bois contient une substance azotée qui, agissant comme un ferment, détermine sa décomposition.

Plusieurs causes concourent à la destruction du bois ; nous citerons principalement l'influence alternative de l'air et de l'humidité, les piqûres des insectes et certaines plantes de la famille des cryptogames qui croissent à la surface du bois et pénètrent souvent dans son intérieur. La matière azotée, contenue dans le tissu ligneux, sert à la fois de nourriture aux insectes et d'engrais aux champignons qui croissent sur le bois.

On sait depuis longtemps que les bois qui contiennent un principe résineux, tels que l'ébénier et le gayac, ont toujours une grande durée ; on a donc pensé à couvrir le bois de substances résineuses qui les préservent du contact de l'air et de l'humidité ; on a reconnu ensuite que les essences, la créosote, l'acide pyroligneux, le sulfate ou l'acétate de fer, le bichlorure de mercure, l'acide arsénieux, peuvent être employés utilement pour conserver les bois.

Dans ces dernières années, MM. Bréant et Mohl, et surtout M. Boucherie, se sont attachés à faire pénétrer les préservatifs dans les conduits capillaires du ligneux.

M. Bréant proposa le premier d'introduire des huiles dans l'intérieur des bois, au moyen d'une forte pression ; c'est ainsi que des planches, imprégnées d'*huile de lin siccative*, employées comme tablier d'un pont sur la Seine, ont résisté depuis dix années, tandis que des planches du même bois non préparé se sont complétement détériorées en un très petit nombre d'années.

Les moyens de pression employés par M. Bréant sont assez énergiques pour faire pénétrer l'alliage fusible de d'Arcet jusque dans les parties centrales des morceaux de bois les plus épais.

Toutefois le procédé de M. Bréant apporte dans le prix du bois une telle augmentation, que jusqu'à présent il n'a pas été appliqué industriellement.

M. Mohl a proposé d'introduire dans les tissus du bois de la vapeur qui, en se refroidissant, laisse un vide et détermine ainsi l'aspiration des liquides destinés à la préservation.

M. Boucherie s'est servi, pour la conservation des bois, de différentes solutions salines qu'il introduit dans les vaisseaux séveux au moyen de la force d'ascension qui détermine la sève à parcourir les tissus ligneux depuis la racine des arbres jusqu'à leur sommité garnie de feuilles (pl. 40.)

On plonge l'arbre coupé dans une cuve contenant le liquide à absorber ; pour que l'absorption ait lieu, il n'est pas nécessaire que l'arbre

soit debout; l'expérience réussit avec un arbre couché, pourvu qu'il soit en contact avec le liquide, et même en pratiquant à la base de l'arbre tenant encore par ses racines, un trait de scie circulaire et en l'entourant d'une espèce de bassin qui contient le liquide: celui-ci ne tarde pas à être complétement absorbé et à pénétrer tous les tissus.

On peut, pour cette opération, supprimer toutes les branches et les feuilles latérales de l'arbre, pourvu qu'on réserve à son sommet une touffe de feuilles qui détermine l'ascension.

Les liquides employés varient avec les résultats qu'on veut obtenir. S'il s'agit de préserver les bois de la carie sèche ou humide, d'augmenter leur dureté et d'assurer leur conservation, M. Boucherie propose d'employer le pyrolignite de fer; les chlorures terreux sont employés surtout pour conserver aux bois leur souplesse.

L'introduction des substances salines dans l'intérieur des bois présente le grand avantage de les préserver du *voilage*, des retraits et les rend en quelque sorte incombustibles.

Le déplacement de la sève par les dissolutions salines est très prompt. Ainsi un peuplier, de 40 centimètres à sa base, a absorbé en six jours 3 hectolitres de pyrolignite; un platane, de 30 centimètres, a absorbé 2 hectolitres de chlorure de calcium en sept jours. En 1843, il a été constaté dans la forêt de Compiègne, par des agents forestiers, que d'un hêtre, cubant 294 mètres, il a été déplacé, en vingt-quatre heures, 3,060 litres de sève pure, qui ont été remplacés par 3,210 litres de pyrolignite. Cette expérience intéressante permet d'établir le rapport qui existe entre la partie solide du bois et les fluides qui circulent dans les canaux séveux.

M. Boucherie a pensé que l'ébénisterie pourrait aussi profiter de ses procédés, en introduisant dans les pores du bois des substances pouvant donner naissance à des matières colorantes par leur décomposition mutuelle. C'est ainsi qu'avec un sel de fer et de la matière tannante, du prussiate de potasse, de l'acétate de plomb, du chromate de potasse, on produit dans le bois des veinages noirs, gris, bleus, jaunes, bruns, verts et d'autres teintes qu'on peut varier à l'infini. L'expérience a déjà prononcé sur la valeur des procédés de M. Boucherie appliqués à la conservation des bois. Ainsi des traverses de bois destinées à la construction des chemins de fer ont été enfoncées dans la terre, après avoir été préparées par la méthode de M. Boucherie : après plusieurs années, on les a retrouvées dans un état de parfaite conservation, tandis que des traverses de même bois, non préparées et placées dans les mêmes circonstances, étaient entièrement décomposées.

Plusieurs chimistes ont proposé d'introduire dans le bois des matières colorantes ou conservatrices par un procédé très simple, qui consiste à couper le tronc d'un arbre à sa base et à la naissance des branches, à mettre l'une des extrémités en communication, à l'aide de tissus imper-

méables, avec un réservoir contenant le liquide; à l'autre extrémité, est adapté un appareil dans lequel on fait un vide partiel en dilatant l'air au moyen d'une petite quantité d'alcool que l'on enflamme dans un cylindre. Le liquide traverse l'arbre dans le sens seulement de sa longueur, et en chassant devant lui la sève. Les matières conservatrices peuvent également être introduites dans le bois par voie de déplacement.

ACIDES NOIRS DÉRIVÉS DU LIGNEUX ET DU SUCRE.

Action de la potasse sur le ligneux.

M. Braconnot reconnut, le premier, qu'en traitant le ligneux par de la potasse, il se formait un acide noir comparable à l'humus, auquel il donne le nom d'*acide ulmique*. M. Chevreul constata, de son côté, que, sous l'influence de l'alcali, l'oxigène de l'air était absorbé, et que la coloration du ligneux était due à la présence de ce gaz. Certains arbres, et principalement les ormes, laissent écouler un liquide brun qui, d'après les observations de Vauquelin et de Klaproth, serait un ulmate de potasse ou d'ammoniaque. L'action de la potasse sur le ligneux a été examinée récemment par M. Peligot. Il résulte des observations de ce chimiste que lorsqu'on chauffe un mélange de ligneux et de potasse à 300° environ, il se dégage de l'eau, de l'hydrogène, des produits huileux, de l'esprit de bois: il se forme, en outre, du carbonate, de l'oxalate, du formiate et de l'ulmate de potasse.

L'acide ulmique ainsi obtenu peut être jaune, lorsque la température à laquelle la réaction s'est opérée n'est pas trop élevée; il est noir lorsqu'on a chauffé le mélange sans précaution. Le dernier terme de la décomposition du ligneux par la potasse serait du charbon; et même si la température était suffisamment élevée, l'hydrate de potasse, agissant comme oxidant, déterminerait la combustion du charbon: il se dégagerait alors de l'hydrogène.

M. Peligot a donné à l'acide jaune le nom d'*acide lignhumique*. Il a pour composition:

$$\begin{aligned} C &= 66{,}3 \\ H &= 6{,}2 \\ O &= 25{,}5 \\ \hline &\ 100{,}0 \end{aligned}$$

L'acide noir, qui a reçu le nom d'acide *lignulmique*, a pour composition:

$$\begin{aligned} C &= 72{,}3 \\ H &= 6{,}1 \\ O &= 21{,}6 \\ \hline &\ 100{,}0 \end{aligned}$$

Cet acide forme avec les bases des sels qui sont représentés d'une manière générale par la formule : $MO,C^{24}H^{14}O^{6}$.

L'acide lignulmique est brun, presque noir ; il est insoluble dans l'eau et se dissout dans l'acide sulfurique concentré. Il est soluble dans l'alcool. Il forme, avec les alcalis, des sels colorés en brun foncé qui sont incristallisables. Les autres lignulmates sont insolubles et peuvent être obtenus par double décomposition.

Action des acides sur le sucre.

M. Malaguti a obtenu un acide noir cristallisé, en chauffant au bain-marie, pendant plusieurs heures, une dissolution de sucre contenant une petite quantité d'acide azotique.

M. Mulder a publié récemment sur les acides noirs un travail complet dont nous allons faire connaître les principaux résultats :

Lorsqu'on fait chauffer à 80° environ une liqueur formée de 22 parties de sucre, 40 parties d'eau et 1 partie d'acide sulfurique, il se forme bientôt un dépôt brun que M. Mulder considère comme un *ulmate d'ulmine*. Ce corps, traité par de la potasse, donne de l'ulmate de potasse et laisse un dépôt d'ulmine qui a pour composition : $C^{40}H^{16}O^{14}$. L'ulmate de potasse, traité par de l'acide chlorhydrique, donne un précipité brun floconneux qui, desséché à 195°, a pour composition : $C^{40}H^{14}O^{12}$.

Lorsqu'on chauffe le mélange d'eau, de sucre et d'acide sulfurique dans le vide, au lieu d'opérer sous la pression atmosphérique, il se forme un composé nouveau auquel M. Mulder donne le nom d'*humate d'humine*. En faisant agir sur ce corps de la potasse étendue, il isole un corps neutre, l'humine, qui a pour formule : $C^{40}H^{15}O^{16}$; l'humine dérive évidemment de l'ulmine, par oxidation, un équivalent d'hydrogène de l'ulmine a été enlevé et se trouve remplacé dans l'humine par un équivalent d'oxigène.

L'acide humique anhydre a pour formule : $C^{40}H^{12}O^{12}$.

Sous l'influence d'un excès d'acide, les corps précédents se changent en un composé noir, insoluble dans les alcalis, qui a pour formule : $C^{34}H^{13}O^{9}$.

Les composés dont nous venons de parler, traités par un courant de chlore en présence de l'eau, donnent naissance à un acide chloré qui est représenté par la formule : $C^{32}H^{12}ClO^{16},HO$, que M. Mulder a nommé *chlorohumique*.

L'humate d'ammoniaque, traité par le chlore, donne un composé plus chloré qui est représenté par la formule : $C^{32}H^{14}Cl^{2}O^{18}$.

ACIDES NOIRS CONTENUS DANS LES TOURBES, LE TERREAU, LA TERRE VÉGÉTALE, LA SUIE, LE TABAC, ETC.

D'après M. Mulder, les acides noirs qui existent dans la tourbe, dans la mousse pourrie, dans les terres arables, sont identiques avec les acides humiques et ulmiques, qui se trouvent dans ce cas combinés à des quantités variables d'ammoniaque.

M. Mulder a retiré du terreau deux acides particuliers, les acides *crénique* et *apocrénique*, découverts par M. Berzélius dans certaines eaux minérales.

L'acide apocrénique peut être obtenu artificiellement en soumettant les composés ulmiques à l'action de l'acide azotique; il a pour formule : $C^{48}H^{12}O^{24},5HO$.

L'acide crénique a pour composition : $C^{24}H^{12}O^{16},4HO$.

M. Mulder a examiné le corps noir qui existe dans la suie, qui est représenté dans sa constitution par de l'humate d'ammoniaque et de naphtaline : $C^{40}H^{16}O^{12},(AzH^3,HO)^2,C^{10}H^4$.

Lorsqu'on le chauffe à 210°, il se décompose, en effet, en produisant de l'acide humique, de l'ammoniaque et de la naphtaline.

Le tabac qui a éprouvé une fermentation de dix-huit mois, comme le tabac à priser, contient une quantité considérable d'un acide noir qui n'a pas été encore suffisamment étudié, mais qui par ses propriétés se rapproche beaucoup des acides humique et ulmique.

On voit donc, en résumé, que les corps noirs résultent de la décomposition des corps neutres sous l'influence des acides, des alcalis, ou par l'action de l'air ou de la chaleur. Ces corps peuvent être neutres ou acides; ils contiennent souvent l'hydrogène et l'oxigène dans les proportions qui constituent l'eau. Ceux qui s'unissent aux bases doivent être considérés comme des acides très faibles qui forment toujours avec les bases alcalines des sels colorés et incristallisables; ces acides, par leurs propriétés générales, présentent une certaine analogie avec les résines.

FABRICATION DU PAPIER.

C'est avec des débris de tissus végétaux réduits en chiffons et hors d'état d'être employés à aucun autre usage, qu'on fabrique le papier; après avoir été blanchis, les chiffons doivent être réduits à un état de division qui détruit en grande partie les filaments de la cellulose qui les constituait.

Les chiffons sont l'objet d'une industrie bien connue : ceux qui l'exercent leur font subir un premier *triage*, qu'on complète en fabrique par un classement en trois catégories : *chiffons blancs*, *demi-blancs* et *noirs*. Les chiffons sont encore classés suivant leur origine, en *chiffons de chanvre et de lin*, et en *chiffons de coton*.

Pendant longtemps, on exposait les chiffons en tas dans des greniers, et on les arrosait de temps en temps. On élevait leur température et on déterminait dans leur masse une espèce de fermentation (*pourrissage*) qui durait trois semaines : on agissait ainsi sur les fibres des tissus, sur la cellulose, sur les autres substances dont se compose le ligneux, et l'on disposait le chiffon à cette division qui est nécessaire pour sa transformation en pâte à papier : mais cette fermentation, lorsqu'on ne la modérait pas à temps, avait l'inconvénient d'altérer la pâte et d'ôter du nerf au papier. Maintenant on ne fait plus pourrir les chiffons.

Après le triage, on soumet les chiffons à un lavage dans un cylindre garni d'une toile métallique plongeant dans l'eau et agissant sur ces substances à la manière du débourbeur sur les pommes de terre et les betteraves. On fait subir ensuite aux chiffons un *lessivage* dans de grands cuviers ; on les imprègne d'une dissolution contenant 6 à 8 kilogr. de soude pour 500 kilogr. de chiffons blancs, et 8 à 10 kilogr. de soude pour le même poids de chiffons noirs. Lorsque les chiffons sont bien pénétrés par la lessive, on dirige sur celle-ci un jet de vapeur qui la force à monter par un tuyau central sur le sommet du cuvier, d'où elle se répand sur la masse en l'arrosant uniformément. Les chiffons soumis pendant cinq ou six heures à ce lessivage sont débarrassés ainsi de tout ce qu'ils pouvaient contenir de soluble dans l'eau et les alcalis. On procède ensuite à l'*effilochage*, qui a pour but d'amener le chiffon à un grand état de division. On obtient ce résultat au moyen d'un cylindre armé de lames qui agit sur les chiffons immergés dans l'eau, qui les réduit en pâte, et qui achève de leur enlever les impuretés qu'ils pouvaient encore retenir.

La préparation de la pâte à papier s'opérait autrefois et s'opère même encore dans de petites fabriques au moyen de pilons en bois, armés de têtes en fer, agissant dans des auges contenant les chiffons délayés dans l'eau ; on appelle ces appareils *moulins à papier*. Ils sont mus par le vent ou par l'eau.

L'*effilochage* est considéré avec juste raison comme l'opération la plus importante de la fabrication du papier ; elle a pour but d'amener les chiffons à un grand état de division ; elle doit cependant leur conserver une partie de ces filaments qui, quoique réduits à leur plus simple expression, doivent encore pouvoir s'entrecroiser et former comme une espèce de tissu. On obtient ce résultat en ménageant l'action du cylindre, afin, comme le dit avec raison M. Dumas, à qui nous empruntons tous ces détails, qu'il agisse comme des doigts qui arrachent, et non comme des ciseaux qui coupent.

Cette précaution est surtout nécessaire pour les chiffons de coton, qui sont disposés à se réduire en poussière par l'action mal dirigée du cylindre et qui présentent alors un très grand déchet. La pâte ainsi obtenue

doit encore subir une opération, le *blanchiment*, qui a pour but de lui donner un dernier blanc qu'elle n'a pu recevoir des lavages et du lessivage : elle est soumise à l'action du chlorure de chaux ou du chlore gazeux, lorsqu'on agit sur de la pâte provenant de chiffons de couleur. Cette opération a lieu, soit dans des caisses en bois, soit dans des bassins en maçonnerie dans lesquels se meut un agitateur qui, renouvelant sans cesse les surfaces, rend le blanchiment plus facile. Des immersions de chlorure de chaux de deux ou trois heures suffisent lorsqu'on opère sur une pâte déjà blanche ; mais ordinairement on augmente l'action du chlorure en isolant le chlore qu'il contient au moyen d'un acide, et en proportionnant la quantité de chlore à la blancheur qu'on veut obtenir.

Lorsqu'on emploie le chlore gazeux pour le blanchiment des chiffons gris ou colorés, on se sert de caisses rectangulaires en bois, communiquant à un appareil d'où se dégage le chlore qui est amené à la surface, et qui ne tarde pas à se répartir dans toute la pâte qui est humectée et divisée en petites portions afin que le chlore pénètre facilement.

La pâte de papier ne doit pas être soumise à l'influence d'un trop grand excès de chlore, car elle s'altérerait en produisant un *ligneux chloré*, qui donnerait un papier cassant, sans nerf, qui même, à la longue, finirait par déterminer la décoloration de l'encre et détruirait l'impression.

La pâte de papier, blanchie au chlore, doit être lavée avec un grand soin pour enlever les dernières portions de chlore, ce corps ne tarderait pas en effet à se convertir en acide chlorhydrique qui agirait lentement sur le papier et le colorerait en brun. Aussi doit-on rejeter tout papier qui conserve la moindre odeur de chlore ou qui manifeste une réaction acide.

Pour enlever le chlore, on lave la pâte de papier avec du sulfite de soude. Le chlore passe à l'état de chlorure de sodium et le sulfite est transformé en sulfate, qui sont tous deux sans action sur la fibre végétale.

On repasse ensuite la pâte dans les *piles* pour opérer une séparation des fibres végétales suffisante pour former une pâte qui puisse être étendue en couche mince uniforme.

La pâte contient alors par 1,000 litres environ 32 kilogr. de matière sèche. Ainsi préparée, elle peut être convertie en *feuilles* par les procédés que nous allons décrire. Cependant le papier qui en résulterait, propre à beaucoup d'usages, à l'impression surtout, ne pourrait servir à l'écriture sans avoir subi l'opération du collage, qui a pour but d'ôter au papier sa porosité et de faire en sorte que l'encre reste à sa surface.

Le collage s'opère sur le papier confectionné ou sur la pâte ; dans le premier cas, on plonge les feuilles une fois faites dans une dissolution de colle et d'alun, et on les met à sécher ; l'autre mode de collage s'applique au papier mécanique : alors la colle est introduite dans la pâte même.

Papier à la forme. Pour convertir le papier en feuilles, on délaye la pâte dans une quantité suffisante d'eau tiède. Cette première opération se fait dans une cuve en bois. Un ouvrier, qu'on appelle *ouvreur* ou *puiseur*, tenant en main un cadre carré en bois, soigneusement assemblé aux angles, maintenu par de petites traverses en bois appelées *pontuseaux* et garni d'une toile métallique, plonge cet appareil, appelé *vergeure* ou *forme*, dans la cuve : en le retirant, il lui imprime avec adresse un mouvement sur tous les sens, qui est destiné à étaler uniformément la pâte sur toute la surface de la vergeure et à faire écouler l'eau. Le cadre est alors appliqué sur un morceau d'étoffe, où il abandonne la feuille de papier; un morceau de drap la recouvre; on y dépose une nouvelle feuille, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la pâte soit épuisée. Le tout est porté à la presse, qui donne aux feuilles assez de cohésion pour qu'elles puissent quitter l'étoffe sans se désagréger. Pour coller ces feuilles, on les plonge dans une dissolution de gélatine et d'alun : l'alun a pour but de déterminer la précipitation de la substance azotée. Les feuilles sont de nouveau soumises à une pression, puis portées dans un séchoir où elles doivent sécher lentement pour éviter le *godage*.

Par ce mode de collage, la feuille n'est collée qu'à sa surface, comme on peut le démontrer avec un grattoir qui met à nu la partie intérieure de la feuille qui a conservé toute sa porosité.

Ce procédé, quoique déjà très ancien, est encore suivi dans beaucoup de fabriques : il donne un papier nerveux, solide, propre à la confection des registres ; on en fait surtout usage pour le timbre, pour les actes durables, pour les dessins et les lavis. La qualité de ce papier paraît surtout dépendre des matières premières employées à sa confection, qui sont le lin et le chanvre, sans aucune trace de coton.

Papier à la mécanique. La pâte du papier mécanique contient ordinairement 10, 15, 20 et quelquefois même jusqu'à 50 p. 100 de coton. Ce papier est beau, lisse, blanc, mais il n'a pas la consistance ni la durée du papier à la forme ; il est employé pour l'impression et la lithographie.

On opère le collage du papier à la mécanique dans la cuve appelée *raffineuse* qui contient la pâte préalablement délayée.

Pour préparer la colle, on fait bouillir 150 kil. de résine dans 180 litres d'eau ; on ajoute une dissolution de 20 kil. de carbonate de soude dissous dans 50 litres d'eau, et on porte la liqueur à l'ébullition ; on ajoute de nouveau 20 kil. de cristaux de soude dissous dans 45 litres d'eau, et on fait bouillir jusqu'à ce que la saponification de la résine soit complète.

Dans une dissolution de 90 kil. de ce savon de résine bien claire et exempte d'impuretés, on ajoute 60 kil. de fécule délayée dans de l'eau tiède ; puis on fait arriver de la vapeur pour convertir cette fécule en empois. Pour 40 kil. de pâte, on emploie de 20 à 24 litres de cette colle et 2 kil. 50 d'alun dissous dans une suffisante quantité d'eau à laquelle on

ajoute, dans quelques usines, une certaine quantité de carbonate de soude. La pâte ainsi collée est azurée avec du bleu de Prusse ou avec du bleu d'outremer. Il ne reste plus qu'à la soumettre à l'action de la machine (pl. 39). Dans cet appareil ingénieux, la pâte, durcie et épurée, arrive sur une toile métallique qui a un mouvement de va-et-vient, et se trouve comprimée lentement par des rouleaux de nature différente. La pâte, qui a déjà pris une certaine consistance, quitte bientôt la toile métallique pour arriver sur un tissu de laine où elle est desséchée en passant sur des cylindres chauffés.

Deux pressions qui agissent en sens opposé, empêchent la pâte à papier de se goder en se desséchant.

La machine à papier reçoit à une de ses extrémités de la pâte à papier, et donne à l'autre extrémité une feuille de papier d'une fabrication parfaite.

C'est par ce procédé mécanique qu'on prépare les différentes espèces de papier à lettres, à écolier, pour tenture, pour impression, pour affiche et pour emballage.

Les chiffons qui contiennent de la laine sont employés pour fabriquer les papiers d'emballage les plus communs.

Le *papier à calquer* se prépare avec du chanvre ou du lin en filasse qu'on ne soumet pas en général au blanchiment : on le dessèche en le comprimant entre deux papiers gris, si la matière première a été passée au chlorure de chaux.

Depuis les indications données, il y a quarante-cinq ans, par Armand Séguin, la paille est employée dans la confection des papiers communs.

Le papier ne devrait laisser quand on l'incinère qu'une faible proportion de cendres : mais il s'est introduit dans la fabrication du papier une fraude qu'on ne saurait trop blâmer, qui consiste à mettre dans la pâte des substances minérales telles que le sulfate de chaux, le sulfate de plomb, la craie, le sulfate de barite, le kaolin, etc. Toutes ces substances rendent le papier cassant.

350,000 kilogr. de chiffons peuvent produire 250,000 kilogr. de papier tant collé que non collé, c'est-à-dire environ 40,000 rames assorties.

La France emploie 72,000,000 kil. de chiffons par an, et fabrique 50,000,000 kil. de papier tant de machine que de cuve; ce qui équivaut approximativement à une valeur de 18,000,000 de francs, et pour les papiers, à 45,000,000 de francs.

En terminant cet article, nous dirons quelques mots du *carton*. Pour l'obtenir, on se sert de vieux papier que l'on fait pourrir, afin de le débarrasser des matières étrangères : on broie ensuite la pâte à l'aide de meules verticales tournant dans une auge. La pâte ainsi préparée est mise en feuilles à l'aide d'une forme composée d'une toile métallique tendue dans un châssis.

Le *carton-pierre*, employé depuis quelques années dans certains *moulages*, est formé avec de la pâte à papier, une dissolution de gélatine, du ciment, de l'argile et de la craie.

PYROXYLINE.

PYROXYLE, POUDRE-COTON, FULMI-COTON.

L'amidon mis en contact avec plusieurs fois son poids d'acide azotique très concentré se dissout rapidement ; l'eau précipite de cette dissolution une matière blanche, pulvérulente, insipide, à laquelle M. Braconnot a donné le nom de *xyloïdine*.

Si l'on abandonne à elle-même la solution nitrique d'amidon, elle cesse bientôt d'être troublée par l'eau ; la xyloïdine qu'elle contient se transforme en un acide particulier, très soluble, déliquescent, qui ne contient pas d'azote, et au bout de quelques semaines de contact avec l'acide azotique, cet acide déliquescent disparaît lui-même et se trouve remplacé par de l'acide oxalique qui se dépose sous la forme de beaux prismes incolores. L'eau-mère qui les surnage contient une quantité considérable d'acide hypo-azotique (Pelouze). Ainsi l'amidon, sous l'influence d'un excès d'acide azotique concentré, se change successivement, à la température ordinaire, en xyloïdine, en un acide déliquescent et en acide oxalique. La xyloïdine est azotée ; on peut la considérer comme de l'amidon qui a échangé une certaine quantité d'eau contre les éléments de l'acide azotique : c'est, en quelque sorte, un azotate d'amidon ; aussi est-elle très combustible.

Selon M. Braconnot, la cellulose, traitée à chaud par l'acide azotique concentré, s'y dissout et donne une liqueur de laquelle l'eau précipite une matière identique avec la xyloïdine. Cette matière n'a pas été analysée. Si au lieu de dissoudre la cellulose (coton, chanvre, lin, papier, etc.) dans l'acide azotique monohydraté, on la fait immerger pendant quelques minutes dans cet acide, et si on la retire ensuite pour la laver à grande eau, on obtient une matière qui a conservé les formes mêmes de la cellulose, et qui est d'une excessive combustibilité (Pelouze, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1838). Cette matière, qui n'a été examinée d'une manière bien suivie que dans ces derniers temps, et dont l'analyse élémentaire restait à faire, avait été confondue avec la xyloïdine de M. Braconnot.

Vers la fin de 1846, M. Schœnbein annonça qu'il avait trouvé une nouvelle poudre beaucoup plus énergique que la poudre à canon ; mais il n'indiqua ni sa nature ni son mode de préparation ; il se borna à signaler les effets balistiques de cette matière inflammable, à laquelle il donna le nom de *poudre-coton*.

Plusieurs chimistes, et particulièrement M. Otto, à Brunswick, crurent voir dans la découverte de M. Schœnbein l'application d'une matière déjà connue; ils annoncèrent que le produit de l'imprégnation des matières ligneuses (coton, papier, etc.) par l'acide azotique monohydraté brûlait dans les armes comme une véritable poudre, et ils émirent en conséquence l'opinion que le coton-poudre de M. Schœnbein n'était autre chose que cette matière même. On examina avec plus de soin cette substance inflammable, et on reconnut qu'elle différait par ses propriétés et par sa composition de la xyloïdine, et qu'elle constituait une substance particulière pour laquelle on proposa le nom de *pyroxyle* ou *pyroxyline*.

Quelques mois après, M. Schœnbein rendit publique la préparation de la poudre-coton. Son procédé consiste à plonger pendant quelques instants le coton cardé dans un mélange d'acide azotique concentré et d'acide sulfurique. Il fournit un produit en tout point identique avec la pyroxyline. L'addition de l'acide sulfurique à l'acide azotique monohydraté, très utile, nécessaire même au point de vue économique et industriel, n'apporte pas de modification dans les propriétés, dans la composition et le rendement de la pyroxyline.

Quelques mois avant que M. Schœnbein ait fait connaître la modification qu'il apportait au mode de préparation de la cellulose nitrique, modification consistant dans l'emploi du coton cardé au lieu du coton tissé, et dans l'addition de l'acide sulfurique à l'acide azotique, M. Knopp, et après lui plusieurs autres chimistes, avaient déjà proposé l'usage d'un pareil mélange.

Préparation de la pyroxyline. Cette préparation est toujours très facile, et donne constamment une matière très inflammable lorsqu'on emploie des acides bien concentrés. L'acide azotique peut être obtenu en distillant dans une cornue en verre, munie de son récipient, un mélange de 1 kilogr. d'azotate de potasse sec ou de 800 gr. d'azotate de soude et de 830 gr. d'acide sulfurique concentré, et en arrêtant l'opération lorsqu'il est passé dans le récipient 4 à 500 gr. d'acide azotique. On peut encore distiller l'acide azotique du commerce sur le double de son poids d'acide sulfurique et ne recueillir que le tiers environ de l'acide employé. Dans tous les cas, l'acide n'est propre à la préparation de la pyroxyline que lorsqu'il a été amené à une densité de 1,500 à 1,515.

Quant à l'acide sulfurique, celui du commerce est en général d'une concentration convenable. Il doit marquer 66° à l'aréomètre.

Le mélange qui paraît le mieux se prêter à la préparation d'une bonne poudre est celui qui a été fait avec 3 volumes d'acide azotique et 5 volumes d'acide sulfurique. Le mélange d'un volume du premier et de deux volumes du second de ces acides donne une poudre dont les effets balistiques ne diffèrent pas d'une manière sensible de celle préparée avec les proportions ci-dessus indiquées ou avec des volumes égaux des deux acides, mais elle est moins blanche et se désagrége plus facilement, son déchet est, par conséquent, plus considérable. Elle attire d'ailleurs un peu plus l'humidité.

L'acide sulfurique dans la fabrication de la pyroxyline présente plusieurs avantages : il permet d'employer un acide azotique un peu moins concentré, soit en enlevant l'eau qui se trouve encore dans cet acide, soit en s'emparant de celle qui se produit dans la réaction ; il absorbe les vapeurs nitreuses que l'acide azotique concentré contient ordinairement, et, de plus, comme sa valeur vénale est moindre que celle de l'acide azotique, il diminue beaucoup les pertes qui résultent des lavages de la pyroxyline.

Pour préparer le coton-poudre, on fait un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique concentrés ; on laisse ce mélange se refroidir et on y plonge le coton cardé, tel qu'on le trouve dans le commerce, ou mieux après l'avoir desséché dans une étuve. Pour éviter une élevation de température et la combustion qui en pourrait être la suite, on ne plonge que peu de coton à la fois dans le bain, et l'on fait en sorte que le poids de l'acide soit toujours très considérable relativement à celui de la matière organique. Après quinze ou vingt minutes de contact avec l'acide, on retire le coton, on le comprime afin de perdre le moins possible de liquide, et on le lave à grande eau, jusqu'à ce qu'il n'ait plus ni odeur, ni saveur, ni action sur le papier bleu de tournesol. L'eau de lavage peut être froide, tiède ou bouillante.

Le coton inflammable, comprimé dans un linge ou dans la main, divisé entre les doigts ou cardé, se dessèche avec facilité à la température ordinaire. Toutefois, on peut hâter la dessiccation en le soumettant à l'action d'un courant d'air à 30° ou 40°, ou en l'abandonnant dans un vase à côté d'une matière avide d'humidité, comme la chaux.

Le papier, les tissus inflammables se produisent exactement de la même manière que le coton-poudre, et il est inutile d'ajouter que les matières convenablement préparées donnent toutes un produit identique.

100 parties de cellulose pure donnent, en moyenne, 175 parties de pyroxyline. La plupart des échantillons des cotons de bonne qualité du commerce, après avoir été convenablement desséchés, en donnent une proportion à peu près semblable. Cependant quelquefois le rendement ne dépasse pas 170 à 172. Le papier suédois, dit *papier de Berzélius*, qui

n'est autre chose que de la cellulose presque chimiquement pure, donne 175 p. de pyroxyline.

On peut obtenir la poudre-coton en immergeant la cellulose dans un mélange d'azotate de potasse ou de soude et d'acide sulfurique légèrement chauffé; mais ce procédé donne des résultats peu satisfaisants.

Propriétés de la pyroxyline. Le coton et les matières ligneuses proprement dites ne changent pour ainsi dire ni de forme ni d'aspect, lorsqu'on les transforme en pyroxyline. Cependant le coton rendu inflammable est un peu moins doux au toucher et ses fibres se brisent plus facilement.

La pyroxyline est complétement insoluble dans l'eau, soit à froid, soit à chaud. L'alcool concentré et l'éther ne la dissolvent pas, mais elle paraît légèrement soluble dans un mélange de ces deux liquides. L'acétate de méthylène et l'éther acétique la dissolvent entièrement. Cette observation est due à M. Richier. L'acétone dissout également la pyroxyline. Lorsqu'on laisse tomber sur le coton-poudre une petite quantité d'éther acétique, il perd sa forme, s'amollit et se change entièrement en une masse gélatineuse, transparente et incolore, qui se réduit ensuite en poudre, lorsqu'on l'agite au contact de l'air, pendant l'évaporation de l'éther acétique. Une quantité beaucoup plus considérable de cet éther dissout, sans la dédoubler, comme on l'avait d'abord pensé, la pyroxyline. Mais il paraît résulter des expériences de MM. Payen, Lassaigne, Florès Domonte et Ménard, que l'éther sulfurique alcoolisé modifie la pyroxyline, ou tout au moins en extrait deux matières particulières inflammables, dont l'une seulement est soluble dans l'éther mêlé à l'alcool aqueux.

La pyroxyline, soumise à l'action de la chaleur, détone à une température peu élevée. L'inflammation se manifeste en général vers 140 à 150°. Mais lorsqu'on maintient pendant un certain temps la pyroxyline à 100° et même entre 60° et 80°, elle s'altère peu à peu, dégage une odeur nitrique, devient très friable; et il arrive un moment où elle détone brusquement, à une température inférieure à 100°.

La pyroxyline que l'on enflamme sur un tissu, sur un morceau de papier blanc, ou sur une assiette de porcelaine, n'y laisse aucune trace de résidu lorsqu'elle est bien pure, et les produits de sa combinaison n'ont pas en général d'odeur sensible : cependant elle répand quelquefois des vapeurs rutilantes et des gaz légèrement prussiques. On reconnaît facilement les vapeurs nitreuses en brûlant quelques milligrammes de coton-poudre dans un tube fermé par un bout. En regardant le tube dans le sens de sa longueur, l'atmosphère paraît rouge-orangé, et d'ailleurs les gaz de la combustion sentent l'acide hypo-azotique.

Les produits nitreux et prussiques ne paraissent pas se produire en quantités appréciables, lorsque la pyroxyline brûle à la manière ordi-

naire d'une poudre dans les armes, ou qu'on l'enflamme dans les trous de mines. La détonation, à peu près aussi forte que celle de la poudre, n'est pas accompagnée de fumées.

Dans les expériences faites par MM. Combes et Flandin sur le coton-poudre employé au lieu de poudre de mine, la combustion de plusieurs kilogr. de pyroxyline n'avait laissé apercevoir ni gaz nitreux, ni odeur prussique. Les produits ordinaires et les plus abondants de l'inflammation de la pyroxyline sont : l'oxide de carbone, l'acide carbonique, l'azote et la vapeur d'eau.

Lorsqu'au lieu de brûler la pyroxyline avec un corps enflammé, ou en élevant sa température, on la réduit par la torsion en fils qu'on place sur un corps bon conducteur comme un métal, et qu'on la touche avec un charbon, elle brûle lentement et presque sans flamme, en répandant une odeur fortement nitreuse. Exposée à l'air, la poudre-coton n'en attire que très peu l'humidité ; son poids augmente à peine de 2 à 3 centièmes dans l'espace de plusieurs mois, et ses propriétés balistiques ne sont pas sensiblement modifiées. Le coton ordinaire, placé dans les mêmes conditions, est beaucoup plus hygrométrique. Un séjour dans l'eau prolongé pendant deux ans n'a pas altéré la pyroxyline. Cette matière peut donc être immergée pendant longtemps sans aucun inconvénient, et il est vraisemblable qu'elle se comporterait avec l'eau de mer comme avec l'eau ordinaire.

La pyroxyline n'est attaquée par l'acide azotique concentré qu'avec une extrême lenteur, à la température ordinaire ; à chaud, elle s'y dissout en subissant une altération et laissant dégager des vapeurs nitreuses. L'eau et l'acide sulfurique précipitent de cette dissolution une poudre blanche très inflammable, qui n'a pas été analysée. Ce précipité pourrait bien être identique avec celui que forme l'acide sulfurique dans la dissolution nitrique de l'amidon ; mais cette question réclame un nouvel examen, et rien ne prouve jusqu'à présent que les matières plus ou moins fulminantes, obtenues par dissolution et précipitation, soient identiques avec la pyroxyline, c'est-à-dire avec la substance qui prend naissance lorsque la cellulose se combine avec l'acide azotique par une simple imprégnation et sans changement de forme.

Selon M. Vankerckhoff, le coton-poudre se dissout à une température inférieure à 100° dans l'acide sulfurique d'une densité de 1,7, et fournit une liqueur incolore, tandis que la cellulose lui communique une teinte brune. Cette réaction permet de s'assurer si la pyroxyline est pure ou si elle est encore mêlée à du coton non imprégné.

Malgré sa grande combustibilité, la pyroxyline peut être analysée par l'oxide de cuivre, comme les autres matières organiques ; mais comme il est impossible d'empêcher qu'elle ne produise, en brûlant lentement, une grande quantité de bi-oxide d'azote ou de vapeurs rutilantes, il faut avoir

le soin de faire passer les produits de la décomposition sur une longue colonne de cuivre maintenue au rouge.

La pyroxyline est composée de:

Carbone.	25,40
Hydrogène. . . .	2,99
Azote	12,34
Oxigène.	59,27
	100,00

Cette composition correspond à la formule $C^{24}H^{17}O^{17},5AzO^{5}$.

La transformation de la cellulose en pyroxyline peut être expliquée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{24}H^{20}O^{20}}_{\text{Cellulose.}} + 5(AzO^{5},HO) = 8HO + \underbrace{C^{24}H^{17}O^{17},5AzO^{5}}_{\text{Pyroxyline.}}$$

Cinq équivalents d'acide azotique monohydraté, en réagissant sur un double équivalent de cellulose, donneraient naissance à huit équivalents d'eau et à un équivalent de pyroxyline : de ces huit équivalents d'eau, trois proviendraient de la matière organique et cinq de l'acide azotique monohydraté.

La formation de l'eau dans la préparation de la pyroxyline n'est pas douteuse, car le mélange d'acides azotique et sulfurique s'affaiblit bientôt au point de ne plus pouvoir servir à préparer une nouvelle quantité de matière inflammable ; d'un autre côté, il ne se dégage aucun gaz et il ne paraît rester aucune matière organique dans le bain acide. L'eau et la pyroxyline sont donc les seuls produits de l'action de l'acide azotique pur ou mêlé d'acide sulfurique sur la cellulose.

Quant à la constitution de la pyroxyline, elle est inconnue, et si nous l'avons représentée par de la cellulose qui a perdu de l'eau et gagné de l'acide azotique, c'est uniquement parce que cette interprétation nous paraît la plus simple. Il est évident qu'on pourrait également, entre autres hypothèses, la considérer comme contenant de l'acide hypo-azotique (AzO^{4}).

MM. Flandin et Combes ont fait sur l'usage du pyroxyle, dans le tirage des mines, de nombreuses expériences qui ont établi de la manière la plus nette que cette poudre produit des effets beaucoup plus grands que ceux de la poudre ordinaire, et que l'avantage du pyroxyle sur la poudre augmentait en raison de la dureté et de la résistance des roches. Cependant, dans quelques circonstances, l'oxide de carbone qui s'échappait à travers les fissures pouvait donner naissance à des accidents et nécessiter une interruption de travail, car ce gaz est vénéneux et d'ailleurs inflammable. Le prix de revient du pyroxyle, qui est de 4 à 5 francs, rendait

douteux les avantages qu'on pouvait en retirer dans les exploitations industrielles.

En 1848, M. Combes imagina de rendre la combustion du pyroxyle complète au moyen de divers sels oxidants. Les nouvelles expériences sur l'emploi, pour le tirage des mines, d'un mélange de 10 p. de pyroxyle et de 8 à 9 p. de nitre, ont un très haut degré d'intérêt. Lorsqu'on communique le feu à ce mélange, le pyroxyle qu'il renferme se réduit complétement en vapeur aqueuse, en acide carbonique et en azote, tandis que le pyroxyle seul donne une grande quantité d'oxide de carbone. L'expérience a prouvé qu'en fournissant ainsi à la poudre-coton tout l'oxigène qui lui manque pour transformer son carbone en acide carbonique et son hydrogène en eau, on en fait une matière dont le tirage, dans les roches dures et cassantes, est sept fois au moins plus grand qu'un poids égal de poudre de mine et cinq à six fois plus considérable que celui de la poudre de guerre. Dès aujourd'hui, le pyroxyle peut donc remplacer économiquement la poudre de mine. Il serait difficile de dire si la poudre-coton pourra être un jour employée utilement dans les armes à feu et dans l'art de la guerre; il est bien certain qu'elle brûle avec trop de vivacité et qu'elle constitue une véritable *poudre brisante*, mais il est probable qu'on parviendra à modérer et à régler cette combustibilité, comme on l'a fait pour la poudre elle-même qui fait éclater les armes quand elle n'est pas assez dense ou que son grain est trop fin ou trop poreux.

Tous les tissus, le papier plus ou moins épais, la pâte à papier, la sciure de bois et plusieurs autres matières organiques formées de cellulose donnent des pyroxylines inflammables. Le degré de compression du coton-poudre cardé, influe sur la rapidité de son inflammation et sur ses effets balistiques. On a reconnu qu'on peut l'amener par la pression à n'occuper que le volume d'un poids équivalent de poudre.

En brûlant dans les armes, la pyroxyline ne les mouille pas, comme on l'avait pensé d'abord : la haute température produite par sa combustion entraîne hors des armes là grande quantité de vapeur d'eau qui se forme dans la détonation.

La fabrication et l'emploi de la nouvelle poudre présentent sans aucun doute des inconvénients, mais l'époque à laquelle M. Schœnbein a eu l'heureuse idée de l'appliquer dans les armes date à peine de deux ans, et déjà plusieurs de ces inconvénients ont disparu.

SUR LA FORCE BALISTIQUE DU PYROXYLE COMPARÉE A CELLE DES DIVERSES POUDRES.

Dans l'état actuel des choses et sans rien préjuger des perfectionnements que l'avenir pourra apporter dans la préparation, la conservation

et l'emploi du pyroxyle, on peut dire que cette matière combustible constitue une force nouvelle, incontestable.

Les premières expériences faites en France sur la force balistique du pyroxyle sont dues principalement à M. le capitaine Suzanne et à M. de Mézières, élève commissaire des poudres et salpêtres ; elles établissaient que 5 grammes de poudre-coton produisaient dans les armes le même effet sur une balle de fusil, que 13 à 14 grammes de poudre à mousquet ordinaire. Ces expériences ont été variées et étendues par MM. Piobert, Morin et plusieurs autres membres d'une commission nommée par le gouvernement, pour étudier le pyroxyle comparativement avec la poudre ordinaire.

TIR AU FUSIL-PENDULE.

Une première série d'expériences a eu pour objet de chercher quel était le degré de compression le plus favorable à la grandeur et à la régularité des effets balistiques du pyroxyle dans les petites armes et par suite quelle était la hauteur à donner aux charges.

Le tir a eu lieu à la charge de 3 gram. de pyroxyle avec balle enveloppée de papier. La hauteur de la charge, balle non comprise, a varié depuis 115 mill. qu'on obtient lorsque le pyroxyle n'est comprimé que par le seul poids de la baguette d'épreuve, jusqu'à 25 mill., qui est le minimum de hauteur que l'on ait pu obtenir en comprimant à la main et en laissant ensuite tomber la baguette d'une hauteur de 20 centim. On a introduit la charge dans le canon par parties, afin d'éviter les pelotons et les solutions de continuité.

Chaque chiffre porté au tableau ci-dessous est la moyenne des *cotages* de six coups de fusil :

Hauteur de la charge.	Vitesse.	Hauteur de la charge.	Vitesse.	Hauteur de la charge.	Vitesse.	Hauteur de la charge.	Vitesse.	Hauteur de la charge.	Vitesse.
mm.	m.	mm.	m.	mm.	m.	mm.	m.	mm.	m.
115	412,078	95	417;195	75	441,409	55	434.606	35	422,370
105	427,717	85	425,393	65	453,577	45	435,779	25	413,870

Ainsi, la hauteur la plus favorable était comprise entre 75 et 45 mill. Le tir avait aussi été plus régulier entre ces limites qu'au-dessus et au-dessous. On a adopté la hauteur de 60 mill., c'est-à-dire 20 mill. par preuves, pour les expériences subséquentes. Plus tard, on compta la hauteur de 45 mill. qui donne aux charges de pyroxyle sensiblement le même volume qu'aux charges de poudre de même puissance.

La deuxième série d'expériences a eu pour objet de comparer les effets balistiques du pyroxyle avec

1° La poudre à canon du Bouchet ;

2° La poudre à mousquet du Bouche'

3° La poudre fine d'Esquerdes ;

4° La poudre extra-fine d'Esquerdes (la plus forte connue).

Le tir a eu lieu dans un canon de fusil modèle (1816), et successivement pour chaque échantillon aux charges de 1/2, 1, 2, 3, 4 gram., jusqu'à ce que l'on ait obtenu la vitesse initiale de 500 mètres; limite que l'on n'a pas cru devoir franchir par prudence et parce que cela eût été sans intérêt. L'épreuve ne put même pas être poussée jusque-là pour les poudres de charge fine dont le tir était devenu très irrégulier par suite de l'encaissement. Des expériences ultérieures ont prouvé que les fusils de guerre crevaient sous une charge de 7 gram.

Le tableau suivant donne les vitesses moyennes obtenues par dix coups de fusil tirés pour chaque charge :

	ÉCHANTILLONS.				
	PYROXYLE.	EXTRA-FINE	FINE.	CANON.	MOUSQUET.
	m.	m.	m.	m.	m.
1/2 gramme	84,634	66,096	62,053	43,654	47,418
1 gramme	198.416	122,158	124,165	89,885	95,066
2 grammes	342,232	207.742	199,328	158,251	155,511
3 grammes	439,164	260,983	257.796	220.094	216,906
4 grammes	493,939	340,990	311,502	275,348	276,711
5 grammes	538,530	398,767	359,793	316,770	313,728
6 grammes	»	440,495	406,054	356,303	341,540
7 grammes	»	364,891	443.080	394,229	371,971
8 grammes	»	510,705	»	422,183	408,171
9 grammes	»	»	»	453,364	437,272
10 grammes	»	»	»	471.537	455,358
11 grammes	»	»	»	499,469	470,962
12 grammes	»	»	»	516,678	485,761
13 grammes	»	»	»	»	508,674

L'examen de ce tableau conduit aux conclusions suivantes :

1° Dans les conditions ordinaires du tir des armes portatives, la puissance du pyroxyle, celle de la poudre de chasse et celle de la poudre de guerre, *pour une même charge en poids*, sont sensiblement entre elles comme les nombres 2, 1/2 et 1 ;

2° *Pour obtenir un effet déterminé*, les charges en poids de pyroxyle, de poudre de chasse et de poudre de guerre, doivent être entre elles comme les nombres 1, 2, 4.

TIR AU CANON-PENDULE.

L'expérience a eu lieu avec un canon de 12, en fonte de fer. On a comparé un pyroxyle médiocre fait en partie avec des acides affaiblis, avec la poudre à canon du Bouchet. Le tir a eu lieu successivement aux charges de 100, 200, 300, 400 gr., en donnant aux charges de pyroxyle 5 centim. de hauteur pour 100 gr.

On n'a pu tirer qu'un seul coup pour chaque poids de charge.

Les vitesses obtenues sont indiquées dans le tableau suivant :

ÉCHANTILLONS.	100 gram.	200 gram.	300 gram.	400 gram.	500 gram.	600 gram.	700 gram.	800 gram.	2,000 gram.	OBSERVATIONS.
	m.	m.	m.	m.	m.	m.	m.	m.	m.	
Pyroxyle. . . .	157,70	231,65	315,57	369,25	414,50	446,45	483,35	493,65	»	[illegible] conclusion qu'au tir au fusil.
Poudre.	»	138,10	193,30	234,50	267,20	306,60	321,70	347,70	497,35	

On a reconnu dans ce tir, comme dans celui du fusil, que la détonation du pyroxyle est aussi forte que celle de la poudre ; mais elle produit moins d'ébranlement et ne donne point de fumée ni de crasse.

Le recul de la pièce est moins considérable avec le pyroxyle qu'avec la poudre, ce qui tient à la différence du poids des charges.

Dans cette première épreuve, on n'avait tiré le pyroxyle que faiblement comprimé. Une charge de 700 gram. réduite par vingt-huit coups de refouloir à n'occuper dans l'âme qu'une longueur de 224 millimètres, a donné une vitesse de $499^m,05$, ou 16 mètres de plus que la même charge, quand elle avait une longueur de 350 millimètres. Une charge de 667 gram. (le neuvième du poids du boulet), *composée entièrement de pyroxyle préparé dans des acides affaiblis*, c'est-à-dire avec du pyroxyle relativement moins énergique et plus volumineux, a été réduite au volume exact de la gargousse de 12 de siége (221 millimètres de hauteur) contenant 2 kil. de poudre (le tiers du poids du boulet). Cette charge de 667^{gr} a donné une vitesse de $477^m,75$, égale à la moyenne de vitesse obtenue avec la poudre de guerre.

Ainsi, au canon comme au fusil, pour obtenir un effet déterminé, il faut trois fois moins de pyroxyle, en poids, que de poudre, et les charges doivent avoir le même volume pour ces deux substances.

TIR AU MORTIER-ÉPROUVETTE.

Expérience comparative entre le pyroxyle et la poudre à canon, de mousqueterie, de chasse extra-fine et de mine du Bouchet.

On a toujours tiré le pyroxyle à chambre pleine, en faisant varier le degré de compression. (Cela devait être défavorable aux petites charges.

Il est d'ailleurs évident que les bouches à feu à chambre devraient être modifiées pour le pyroxyle.)

Pour les petites charges de poudre, on a achevé de remplir la chambre avec du papier. Les portées contenues dans le tableau suivant sont des moyennes de deux ou de trois coups :

ÉCHANTILLONS.	10 gram.	20 gram.	30 gram.	40 gram.	46 gram.	92 gram.	Charge réglementaire pour la réception des poudres.
	m.	m.	m.	m.	m.	m.	Poids du globe.
Pyroxyle . . .	29,25	81,75	146,60	218,50	253,00	»	
Extra-fine. . .	»	26,10	49,75	79,60	95,30	246,50	
Mousquet. . .	»	23,65	48,00	74,75	97,30	240,00	k.
Canon.	»	17,25	39,25	64,50	84,55	236,50	29,37
Mine	»	»	»	»	45,90	220,40	

D'après ces chiffres, on reconnaît que les grandeurs des portées, pour une même charge en poids de pyroxyle, de poudre à tirer et de poudre de mine, sont à peu près proportionnelles aux nombres 5, 3 et 1, et que, pour obtenir une portée déterminée, les charges de ces trois matières explosives doivent être sensiblement comme les nombres 1, 2 et 2,2.

GÉNÉRALITÉS SUR LA FABRICATION DU PYROXYLE.

Les faits d'inflammation spontanée constatés jusqu'ici, ont eu peut-être pour cause la présence dans le pyroxyle d'une certaine quantité d'acide sulfurique, d'abord inappréciable, mais qui peu à peu a produit une réaction.

Quand on lave le pyroxyle dans une eau alcaline, le changement de couleur indique que l'acide est neutralisé. Le pyroxyle redevient blanc par un rinçage dans une eau légèrement acidulée par l'acide azotique.

On devrait toujours sécher le pyroxyle à l'air froid comme le linge, et pour de grandes quantités, avoir recours à un ventilateur. La distribution inégale du calorique dans une masse chauffée peut être dangereuse avec une substance dont le degré de réaction est peu élevé. Sur les séchoirs à vapeur de la poudrerie du Bouchet, il y a des différences très considérables de température. Suivant les points de la table, on a constaté, malgré le ventilateur, des températures de 60° et plus.

Les pyroxyles de coton, de papier, de tissus, sont identiques chimiquement, mais la forme du pyroxyle n'est pas indifférente à l'effet balistique. La poudre grenée et le pulvérin sont identiques quant à la composition, et leurs effets sont loin d'être les mêmes.

Dans une fabrication en grand, et par conséquent un peu grossière, on ne peut pas évaluer le rendement moyen à plus de 168 p. 100. D'après des calculs qui paraissent rigoureux, le prix de revient du pyroxyle serait de 4 fr. en manufacture, et dans tous les cas, inférieur à 5 fr. le kilogramme. Les frais d'emballage, de transport, d'emmagasinage, et le déchet, seraient moindres que pour la poudre, de sorte qu'on peut affirmer que, tous frais compris, un kilogramme de pyroxyle coûterait le *double* d'un kilogramme de poudre, et ferait *trois* ou *quatre* fois plus d'effet.

Le dosage le meilleur paraît être celui indiqué par M. Meynier, 3 volumes d'acide azotique pour 5 volumes d'acide sulfurique. Il donne d'excellents produits, et est plus économique que le mélange à volumes égaux.

La méthode qui consiste à plonger le coton dans un vase profond plein de mélange, a de graves inconvénients, et fait perdre beaucoup d'acide. L'opération doit être faite dans un vase très plat, où le liquide ait au plus un centimètre de profondeur. La manipulation devient alors très facile, on n'a plus d'inflammation à redouter. Il n'est pas nécessaire, et il est peut-être nuisible, que le coton reste plongé un certain temps dans le bain. Il faut que le coton, après avoir été très rapidement imbibé et légèrement pressé, reste de 10 à 60 minutes, suivant le tissu, dans cet état d'imbibition sur un égouttoir.

Un lavage alcalin est indispensable dans une fabrication un peu considérable, et il est toujours plus prudent de l'employer; on n'est jamais sûr d'avoir enlevé tout l'acide sulfurique par un lavage à l'eau, quelque prolongé qu'il soit. La fibre de coton est un cylindre creux très propre à retenir une petite quantité d'acide sulfurique qui agit tôt ou tard. On a conservé depuis deux ans des échantillons de pyroxyle de toutes espèces et de tous procédés. La plupart de ceux qui ont été lavés seulement à l'eau ont corrodé leur papier d'enveloppe et ont laissé des traces de désorganisation. Rien de pareil ne s'est manifesté dans ceux qui ont été lavés dans un bain alcalin.

Le pyroxyle est inaltérable dans l'eau, même dans l'eau bouillante. Toutes les manipulations mécaniques qu'on lui a fait subir jusqu'ici n'ont point modifié sensiblement ses propriétés. (On l'a traité comme les chiffons et on a essayé d'en faire du papier à la papeterie d'Écharcon; on en a fait du carton; on l'a réduit en poussière excessivement fine et on l'a grené : il suffit d'en faire une pâte épaisse et de le froisser quelques instants dans les mains pour le voir se transformer complétement en grains de 1 à 2 millim. de diamètre : l'addition d'un centième de dextrine donne à ces grains une résistance assez grande.)

Une petite lentille, capable d'enflammer à l'instant un grain de poudre, ne produit aucun effet sur le pyroxyle blanc : il faut une forte lentille

pour y mettre le feu. Cette propriété tient à sa couleur, car on enflamme assez facilement le pyroxyle teint par une légère solution de carmin ou d'indigo.

Il n'y a peut-être pas de corps qui se charge plus facilement d'électricité que le pyroxyle. Une lanière de papier ou de tissu pyroxylé d'un centimètre de largeur et de quelques centimètres de longueur, quand elle est bien sèche, se précipite sur les corps qu'on en approche. Si on la frotte légèrement, le phénomène a lieu avec une énergie extraordinaire; tous les fils perdus d'une bande de tissu déchiré se hérissent. Dans l'obscurité, le frottement des deux doigts sur une bande étroite fait apparaître une traînée phosphorescente. Une pièce de tissu d'un mètre carré étant pliée en quatre ou en huit, si, après avoir passé deux ou trois fois la main dessus, on la met en contact avec un électrophore, on retirera de celui-ci de très fortes étincelles. Dans l'obscurité, d'une pièce de tissu ainsi pliée et frottée, on retirera avec les doigts une série d'étincelles accompagnées d'un petillement très distinct. Le papier azotique jouit des mêmes propriétés, mais à un degré moins marqué. Le coton en laine est aussi électrique, mais cette propriété est beaucoup moins manifeste.

Dans les circonstances ordinaires, la combustion du pyroxyle est assurément plus vive que celle de la poudre. Cependant le pyroxyle, dans une fusée, brûle beaucoup plus lentement que le pulvérin, s'il est suffisamment comprimé : à chaque degré de compression correspond une vitesse différente. Une fusée chargée de coton-poudre comprimé de manière à avoir une densité de $0^k,800$ à $0^k,900$, ne brûle qu'au contact du feu.

Parmi beaucoup d'expériences de ce genre, on a fait brûler comparativement deux fusées de carton, de 13 millim. de diamètre intérieur et de 85 millim. de longueur. L'une chargée de coton ramené à la densité de $0^k,600$ environ, et la seconde chargée de pulvérin battu au mouton. (C'est la composition la plus lente qu'on puisse obtenir avec de la poudre seule.) La première a mis 52 secondes à brûler, et la deuxième 7 secondes seulement. Cette propriété du pyroxyle, de brûler plus ou moins vite suivant la densité qu'on lui donne, est très remarquable et exigerait seule une étude approfondie, car elle pourrait être féconde en applications (mines, artifices).

M. Suzanne a tiré dans un canon de 12, avec du pyroxyle mal préparé, huit coups à boulet avec 100, 200, 300 et 800 grammes de pyroxyle. Après ces charges énormes, en mettant le nez à la bouche de la pièce immédiatement après le départ du boulet, on n'a senti qu'une très légère odeur animale.

Il en a été de même au tir du mortier, quoique le peu de longueur de cette bouche à feu pût faire craindre que tout le coton ne s'enflammât

pas dans l'âme. Il est vrai qu'il y avait au-dessus de la charge un projectile pesant 29 kilogrammes.

La détonation du pyroxyle dans les armes et aux charges de guerre est au moins aussi forte que celle des charges de poudre de même effet balistique. Le coup est beaucoup plus sec et moins ronflant, ce qui s'explique, sans doute, par la grande différence de densité des produits de la combustion.

MATIÈRES FULMINANTES PRODUITES PAR L'ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE CONCENTRÉ SUR DIVERSES MATIÈRES ORGANIQUES.

On savait depuis longtemps que plusieurs substances organiques soumises à l'action de l'acide azotique produisaient des combinaisons quelquefois très combustibles. Les travaux de M. Welter sur l'acide carbazotique, ceux de M. Chevreul sur ce même acide et sur l'acide indigotique, avaient depuis longtemps appelé l'attention sur ces sortes de composés.

La découverte de la pyroxyline et sa nouvelle application dans les armes, ont engagé plusieurs chimistes à rechercher des combinaisons analogues en remplaçant la cellulose par d'autres matières organiques.

MM. Florès Domonte et Ménard ont signalé l'existence des combinaisons de l'acide azotique avec la mannite, les sucres et les gommes. Ils ont surtout examiné la *mannite nitrique* qu'ils ont obtenue en cristaux incolores. Ces cristaux fondent lorsqu'on les chauffe très légèrement, et le liquide qui en résulte détone bientôt avec violence.

M. Sobrero avait trouvé de son côté cette même combinaison. Il a analysé le produit de l'action de l'acide azotique sur le sucre de canne et a trouvé qu'il pouvait se représenter par du sucre $C^{12}H^{11}O^{11}$ qui aurait perdu 2 équivalents d'eau et gagné 2 équivalents d'acide azotique anhydre.

M. Sobrero a signalé l'existence d'un composé fulminant résultant de l'action de l'acide azotique ou plutôt d'un mélange de cet acide et d'acide sulfurique sur la *glycérine*. On obtient ainsi un liquide détonant, ayant l'aspect de l'huile d'olive, qui est plus dense que l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther, d'une saveur douce, piquante et aromatique; la plus faible quantité de ce corps introduite dans la bouche, provoque une migraine d'une très longue durée.

AMIDON. $C^{12}H^9O^9,HO$.

Lorsqu'on râpe la pomme de terre et qu'on lave la pulpe sur un tamis, l'eau qui passe est laiteuse et laisse déposer une substance blanche qui porte le nom de *fécule*. On donne en général le nom d'*amidon* à la substance amylacée extraite des céréales. Sous le rapport chimique, la fécule et l'amidon sont identiques.

En examinant l'amidon au microscope, Leeuwenhoeck reconnut que ce corps était de forme globuleuse, et que la partie interne des globules d'amidon était différente de la partie externe. Cette observation importante resta en quelque sorte oubliée pendant longtemps. On examina les propriétés chimiques de l'amidon en négligeant les observations microscopiques; or, comme l'amidon est une matière organisée, son étude ne peut être faite convenablement qu'avec le secours du microscope.

De 1825 à 1830, M. Raspail publia sur l'amidon une série d'observations microscopiques très importantes, et reprit les observations de Leeuwenhoeck. Après lui, plusieurs chimistes, parmi lesquels nous citerons MM. Gay-Lussac, Chevreul, Biot, Dumas, complétèrent l'étude chimique de l'amidon, et depuis les derniers travaux de M. Payen, auquel nous empruntons presque tous les détails que nous allons donner ici sur l'amidon, ce corps est peut-être un des mieux étudiés de la chimie organique.

NOTIONS PHYSIOLOGIQUES SUR L'AMIDON.

On ne trouve jamais l'amidon dans les tissus qui sont à l'état rudimentaire; ainsi les spongioles des radicelles, les rudiments des bourgeons n'en contiennent pas. On rencontre, au contraire, l'amidon dans l'épiderme des végétaux; il est souvent renfermé dans les cellules sous forme de grains qui augmentent en volume et en quantité à mesure qu'on s'approche du centre des végétaux.

Les grains d'amidon se présentent d'abord dans l'organisation végétale sous la forme de granules presque imperceptibles qui portent un conduit particulier qui a reçu le nom de *hile*. C'est par ce conduit que le granule reçoit sa nourriture et augmente de volume. Cette augmentation paraît intermittente, car les granules sont composés de couches concentriques de densité et de cohésion différentes.

La dimension du grain paraît dépendre de celle des cellules qui le renferment et de l'extensibilité des couches extérieures de ce grain. Elle est, du reste, très variable, comme le démontre le tableau suivant :

Grosses pommes de terres de Rohan. .	185 millièmes de millimètres.
Variétés de pommes de terre	140
Sagou	70

Grosses fèves	75
Lentilles.	67
Gros pois	50
Blé blanc	50
Haricots.	36
Gros maïs.	30
Racine de panais.	7,5
Graine de betteraves.	4
Graine de chénopodium quinoa	2

Non seulement les dimensions varient dans les diverses espèces d'amidon, mais il en est de même de la forme; et l'inspection microscopique d'un grain d'amidon peut servir souvent à reconnaître le mélange des diverses espèces de fécules. Nous donnons, d'après M. Payen, la forme des principaux grains de fécule (pl. 42).

Fécule de pomme de terre. Cette fécule est remarquable par le volume considérable de ses grains, par la forme des portions de sphéroïde et d'ellipsoïde qui les composent. Le hile est toujours apparent et les grains qui sont vieux sont souvent déchirés et fendus à partir du hile.

Amidon des cotylédons de fève. Ces grains sont faciles à distinguer des autres par les ondulations marquées de leur surface et par l'absence des lignes de développement et du hile.

Amidon des blés. La physionomie d'un grain d'amidon de blé est toute particulière: il est toujours aplati irrégulièrement et lenticulaire.

Fécule des tubercules de batates. Ces grains paraissent tronqués vers le bout opposé au hile: du reste, cette fécule est bonne et estimée.

L'existence du hile est souvent assez difficile à constater; pour la rendre évidente, M. Payen conseille de soumettre le grain d'amidon à une forte dessiccation qui fait ressortir les différences de cohésion. En effet, les parties de l'amidon qui étaient distendues par l'eau diminuent de volume plus que les autres. Le hile s'ouvre alors et laisse apercevoir dans l'intérieur de l'amidon les couches concentriques qui le contiennent.

Cette observation démontre déjà que la partie interne de l'amidon est consistante, et non liquide, comme on l'avait prétendu à une certaine époque.

Pour apercevoir les couches concentriques de l'amidon, on peut encore, d'après M. Payen, comprimer le grain d'amidon entre deux lames de verre : le grain s'ouvre en se déchirant et laisse voir son intérieur.

M. Payen est parvenu, pour démontrer d'une manière évidente la structure interne du grain d'amidon, à exfolier complétement la fécule. Pour opérer une dissolution locale de la couche extérieure de l'amidon, il suffit, d'après M. Payen, de plonger dans de l'alcool aqueux de l'amidon préalablement chauffé à 180°; l'alcool s'évapore plus vite que l'eau,

et il reste sur chaque grain d'amidon une petite goutte d'eau qui perfore la couche environnante. Si on porte l'amidon ainsi perforé dans de l'eau alcoolisée, les couches internes de l'amidon se dilatent sous l'influence de l'eau avec plus de facilité que les couches externes; le grain d'amidon s'ouvre en quelque sorte comme une fleur (pl. 42).

Il résulte donc des observations microscopiques qui ont été faites sur l'amidon, que cette substance n'est pas cristallisée, comme on l'avait cru pendant un certain temps, mais qu'elle est véritablement organisée.

Nous venons de dire que l'on peut considérer le grain d'amidon comme formé par la superposition de couches concentriques; mais ces couches paraissent elles-mêmes être constituées par la réunion de granules excessivement ténus, que M. Biot a observés en éclairant un microscope avec la lumière polarisée. Ces granules, qui sont au grain d'amidon, comme l'a fort bien dit M. Biot, ce que les cellules d'un fruit sont au fruit entier, peuvent être obtenus par des réactions chimiques.

D'après M. Jacquelain, l'amidon contient toujours une petite quantité de substance azotée de nature albumineuse, et laisse par la combustion des traces de cendres. L'amidon retient constamment une certaine quantité d'eau qu'on ne doit pas toutefois considérer comme de l'eau de combinaison.

La fécule égouttée contient environ 45 p. 100 de son poids d'eau.

La fécule séchée à l'air humide en contient 25 p. 100.

Celle qui est conservée dans des magasins secs, 18 p. 100.

COMPOSITION DE L'AMIDON.

Amidon anhydre (combiné à l'oxide de plomb).	= $C^{12}H^{9}O^{9}$;
Amidon séché de 100° à 140° (vide sec).	= $C^{12}H^{9}O^{9},HO$;
Amidon séché à 20° (vide sec)	= $C^{12}H^{9}O^{9},3HO$;
Amidon séché à l'air (20°, hygr. 0,6).	= $C^{12}H^{9}O^{9},5HO$;
Amidon séché à l'air saturé d'humidité.	= $C^{12}H^{9}O^{9},11HO$;
Amidon égoutté le plus possible	= $C^{12}H^{9}O^{9},16HO$.

Pour distinguer immédiatement une fécule à 35 p. 100 d'eau d'une fécule à 18 p. 100, on les jette sur une plaque métallique chauffée à 100°; celle qui contient 35 p. 100 se soude, l'autre reste pulvérulente.

PROPRIÉTÉS DE L'AMIDON.

Lorsqu'on chauffe l'amidon à 200°, il éprouve un changement isomérique très remarquable et se transforme en un corps soluble qui a été nommé *dextrine*.

Si on introduit de la fécule humide dans un tube de cuivre, et qu'on porte ce tube à une température de 170°, la fécule se transforme en dextrine sous l'influence simultanée de l'eau et de la pression.

L'eau chaude exerce une action rapide sur l'amidon ; si on met une partie de fécule dans 15 parties d'eau, et qu'on élève lentement la température du liquide, on voit, dès que la température est arrivée à 55° environ, la consistance du liquide changer, il devient épais et mucilagineux, l'*empois* commence à se former à cette température et augmente surtout de 72° à 100°.

En regardant l'empois au microscope, on voit que les grains de fécule sont tous fendus ; les couches intérieures en s'hydratant se sont considérablement développées; les grains de fécule présentent alors la forme indiquée (pl. 42), et ont augmenté de trente fois leur volume.

On peut détruire par le refroidissement l'empois que la chaleur a produit ; lorsqu'on soumet, en effet, de l'empois à une température de — 10°, les parties internes de l'amidon qui s'étaient développées dans l'eau bouillante, se contractent sous l'influence de l'eau froide, rentrent dans leur enveloppe, l'empois perd sa consistance et la liqueur reprend sa fluidité première.

Lorsqu'on a fait bouillir de l'amidon dans de l'eau, les granules ont atteint un degré extrême de ténuité, et peuvent passer à travers les pores d'un filtre de papier ; mais si on remplace le filtre de papier qui est toujours grossier par un filtre à parois plus étroites, et qu'on prenne, comme l'a indiqué M. Payen, les radicelles d'un bulbe de jacinthe, l'amidon est alors complètement retenu et l'eau passe parfaitement pure.

Plusieurs corps jouissent de la propriété de faire prendre l'amidon en empois ; nous citerons particulièrement la soude qui, dans la proportion de 0,02, fait augmenter l'amidon de soixante-quinze fois son volume.

Il résulte de ce qui précède que lorsqu'on placera des grains d'amidon dans des circonstances telles qu'ils ne puissent pas se gonfler librement, ils adhéreront les uns aux autres et formeront un empois gélatineux.

Nous avons dit précédemment que l'amidon pouvait dans certaines circonstances éprouver un genre de désagrégation tout à fait particulier, et se transformer en granules. Pour obtenir des granules d'amidon, on chauffe de l'amidon pendant deux heures à 150° dans une marmite de Papin, avec de l'eau ; la liqueur laisse déposer, par le refroidissement, des granules qui ont à peine 2 millièmes de mill. et qui ressemblent aux petits grains de fécule. Cette expérience curieuse, que l'on doit à M. Jacquelain, permet de ramener toutes les fécules au même état et de produire des granules qui ont la dimension des plus petits grains de fécule naturelle.

L'alcool, même bouillant, est absolument sans action sur l'amidon et n'en dissout pas la plus faible trace. L'amidon, qui est généralement considéré comme un corps neutre, peut cependant se combiner avec certaines bases, comme la chaux, la barite et l'oxide de plomb ; l'analyse de ces composés a permis de déterminer la capacité de saturation de

l'amidon. On fait dissoudre dans ce but une partie d'amidon dans 150 parties d'eau bouillante, et on précipite cette dissolution par de l'acétate de plomb ammoniacal. Le sel qui se forme ainsi a pour composition : $(PbO)^2,C^{12}H^9O^9$.

L'iode exerce sur l'amidon une action toute caractéristique. Il le colore en bleu foncé; la coloration que l'on obtient dans ce cas varie avec l'agrégation de l'amidon : elle est ordinairement bleue ou violette, et dans quelques cas elle devient rouge, lorsque l'amidon a éprouvé une désagrégation partielle. L'*iodure d'amidon*, lorsqu'on l'expose à la lumière, se détruit; l'iode qu'il contient se transforme en acide iodhydrique, comme l'a démontré M. Guibourt. Lorsqu'on expose de l'iodure d'amidon, tenu en suspension dans l'eau, à une température de 66°, il devient incolore et reprend sa couleur par le refroidissement (M. Lassaigne).

L'iodure d'amidon, parfaitement sec, est contracté par de faibles proportions d'acides ou de sels; un dix millième de chlorure de sodium suffit pour produire ce phénomène. L'iodure d'amidon résiste à une température de 200° sans se décomposer, pourvu qu'il ait été préalablement desséché; dans cette circonstance, l'iode préserve l'amidon de la désagrégation.

Lorsqu'on a desséché de l'amidon, et qu'on le met dans une dissolution d'iode dans l'alcool anhydre, l'iodure bleu ne se forme pas; une goutte d'eau détermine immédiatement la coloration de l'amidon.

Il a été impossible de déterminer les proportions exactes d'amidon et d'iode qui entrent dans l'iodure d'amidon. Les quantités d'iode combiné paraissent varier avec l'état d'agrégation de l'amidon : tout porte à croire que la combinaison de l'iode avec l'amidon doit être comparée aux combinaisons que les matières colorantes contractent avec les tissus dans la teinture.

Le tannin précipite l'amidon de sa dissolution.

L'amidon sec peut se conserver indéfiniment sans s'altérer; il n'en est pas de même de l'empois qui, dans les temps chauds, s'altère, s'acidifie, se transforme en dextrine et en eau. La matière azotée que contient souvent l'amidon paraît avoir de l'influence sur cette transformation.

D'après M. Braconnot, lorsqu'on traite de l'amidon par de l'acide azotique d'une densité de 1,5, l'amidon se dissout entièrement; la liqueur, étendue d'eau, laisse déposer une substance qui a été nommée *xyloïdine* ou *azotate d'amidon*.

Tous les acides étendus paraissent agir sur l'amidon; ils le désagrègent d'abord, et le transforment ensuite en dextrine et en sucre. Parmi les acides organiques solubles dans l'eau, on ne cite jusqu'à présent que l'acide acétique qui n'exerce aucune action sur la fécule. Aussi emploie-t-on souvent la fécule dans l'analyse commerciale pour reconnaître la

présence d'un acide énergique dans le vinaigre. Lorsque le vinaigre est pur, il n'agit pas sur l'amidon; s'il contient même des traces d'acide sulfurique, il peut, sous l'influence de la chaleur, opérer rapidement la dissolution de l'amidon (M. Payen).

L'acide sulfurique est surtout employé pour modifier l'amidon; lorsqu'on traite 500 parties de fécule par 1,000 parties d'eau et 10 parties d'acide sulfurique, et qu'on fait passer dans la liqueur de la vapeur d'eau pour l'échauffer également, l'amidon se dissout rapidement; si on sature l'acide par du carbonate de chaux, on trouve dans la liqueur de la dextrine ou du sucre. L'inspection des formules suivantes rend compte de ces transformations :

Amidon . . . . = $C^{12}H^9O^9,HO$;
Dextrine. . . . . = $C^{12}H^9O^9,HO$;
Glucose ou sucre d'amidon. = $C^{12}H^9O^9,3HO$.

On voit donc que la transformation de l'amidon en glucose est due à une véritable hydratation. Il nous reste à parler maintenant d'une modification qu'éprouve l'amidon, lorsqu'on le met en présence d'une substance que l'on a nommée *diastase*.

DIASTASE.

On savait depuis longtemps que l'orge germée, mise en digestion dans l'eau à 70° environ, donnait une liqueur gommeuse et dense, et qui devenait ensuite sucrée; cette liqueur aromatisée avec du houblon et soumise à la fermentation, forme la bière. La théorie de la fermentation de la bière est restée pendant longtemps inconnue; elle a été complétement éclaircie par les observations de M. Dubrunfaut sur la propriété que possède l'infusion de malt de convertir à 60° l'amidon en sucre, et surtout par la découverte importante de la diastase qui est due à MM. Payen et Persoz. Ces chimistes ont prouvé que dans la germination des semences d'orge, d'avoine, de blé, etc., il se développe près des pousses et des racines une substance qui a pour propriété caractéristique de désagréger l'amidon et de le transformer d'abord en dextrine, et en second lieu en sucre. C'est cette propriété qui lui a fait donner le nom de *diastase*.

Pour préparer la diastase, on traite l'orge germée par de l'eau à 25° ou 30°, qui dissout la diastase, et de plus une matière azotée. On porte la liqueur à 75°, afin de coaguler la matière azotée de nature albumineuse qui se trouve dans l'orge; on précipite ensuite la diastase par de l'alcool absolu. Pour purifier la diastase, on la fait redissoudre dans l'eau et on la précipite de nouveau par l'alcool.

La diastase est incristallisable, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Le sous-azotate de plomb ne la précipite pas; lorsqu'on la fait agir

à la température de 70° sur l'amidon, elle le désorganise rapidement et le transforme d'abord en dextrine et ensuite en glucose. MM. Persoz et Payen ont reconnu qu'une partie de diastase opère la dissolution de 2,000 parties d'amidon.

Dans la fabrication de la bière, lorsque l'orge germée est mise en dissolution dans l'eau à 70°, la diastase qui s'y trouve transforme l'amidon en glucose ; ce sucre éprouvant ensuite la fermentation, donne à la bière son principe alcoolique. La diastase, extraite d'abord de l'orge germée, s'est rencontrée dans toutes les céréales germées, autour des pousses de la pomme de terre, près des bourgeons de l'*aylanthus glandulosa;* en un mot, dans toutes les parties de l'organisation végétale où l'amidon doit se dissoudre avant de servir à former de nouveaux tissus.

DEXTRINE. $C^{12}H^{9}O^{9},HO$.

La dextrine jouit de la propriété de dévier à droite un rayon de lumière polarisée. Cette propriété, constatée pour la première fois par M. Biot, a fait donner à ce corps le nom de *dextrine*. La dextrine présente, d'après M. Payen, la même composition que l'amidon ; elle est solide, soluble dans l'eau et incristallisable. La dextrine est insoluble dans l'alcool ; elle est précipitée de sa dissolution par l'acétate de plomb. Le dextrinate de plomb présente la même composition que l'amidonate de plomb.

On obtient la dextrine par des procédés différents :

1° En soumettant l'amidon à une légère torréfaction ;

2° En faisant réagir sur de l'amidon la diastase, et en ayant soin d'arrêter l'opération avant la production du sucre ;

3° En soumettant l'amidon à l'action des acides étendus.

La dextrine se fabrique pour les besoins de l'industrie par trois procédés différents.

Le premier, employé par M. Heuzé et découvert par M. Payen, a pour base la transformation de l'amidon en dextrine, sous l'influence des acides.

D'après ce procédé, pour transformer, par exemple, 1,000 kilogrammes de fécule sèche en dextrine, on étend 2 kilogrammes d'acide azotique à 36° de 300 kilogrammes d'eau ; on mélange ensuite la fécule avec cette eau acidulée, puis on la porte dans un séchoir à air libre.

Lorsque, par la dessiccation, les pains se brisent spontanément, on achève de les écraser à la pelle, et l'on étend la fécule en couches de 3 ou 4 centimètres, sur le fond de tiroirs en laiton, dans une étuve où l'on maintient la température entre 110° et 120° centésimaux. En une heure ou une heure et demie, la transformation est opérée.

Le deuxième procédé repose sur la transformation de la fécule en dextrine par la diastase.

On fait chauffer à la température de 75° un mélange d'eau et d'orge germée moulue (*malt*), et on y verse de la fécule petit à petit. Lorsque la dissolution de la fécule est opérée, on porte rapidement la température à 100° pour arrêter l'action de la diastase et empêcher la formation du glucose. On filtre la liqueur et on la rapproche dans une chaudière à vapeur munie d'un agitateur mécanique; on pousse l'évaporation jusqu'à consistance sirupeuse.

La dextrine impure ou *amidon torréfié* se prépare encore dans les arts par une troisième méthode, en pulvérisant l'amidon des céréales et le chauffant graduellement jusqu'à 140 ou 160°, dans un four ou dans un cylindre en fer blanc semblable à ceux qui servent à brûler le café. L'opération est terminée, quand la matière est devenue d'un brun clair et qu'elle répand l'odeur du pain fortement cuit.

La dextrine peut remplacer la gomme dans presque toutes ses applications; elle sert aux apprêts des indiennes et autres étoffes de coton, à l'application des mordants dans les impressions de couleurs, au collage de certains papiers, etc. On s'en sert en chirurgie pour faire des bandages qui acquièrent en séchant une grande dureté, et qui peuvent ensuite être facilement enlevés au moyen de l'eau chaude.

Nous donnerons d'après M. Payen le compte de fabrication de la dextrine.

Fécule très blanche. 1,000 kilogr. .	300 fr.	
Acide azotique, $2^k,5$.	3	
Main-d'œuvre	43	
Direction	10	
Combustible.	20	
Loyer, entretien.	15	
Transports	20	
Intérêts, frais imprévus, emballage, voyages.	24	
	435 fr.	
Dextrine. 775 kil. à 70 fr.	542	50
Bénéfice. . .	107 fr.	50 c.

INULINE. $C^{12}H^9O^9,HO$.

M. Rose isola le premier de la racine de l'*inula helenium*, une substance qui présente de grands rapports avec l'amidon, et qu'il nomma *inuline;* l'inuline se trouve surtout dans la famille des radiées; elle existe en abondance dans la racine de dahlia et dans le topinambour. Pour extraire l'inuline, il suffit de traiter par de l'eau bouillante ces racines préalablement râpées; on filtre à travers un linge, on clarifie la liqueur avec un blanc d'œuf; on l'évapore jusqu'à pellicule et on laisse refroidir; l'i-

nuline se dépose par le refroidissement. Le topinambour contient 3 p. 100 d'inuline; les racines de dahlia en contiennent 12 p. 100.

L'inuline est isomérique avec l'amidon d'après M. Mulder; elle est amorphe, blanche, sans saveur; chauffée à 100°, elle entre en fusion, devient gommeuse, et paraît se transformer en dextrine. L'action de l'eau permet de distinguer facilement l'inuline de l'amidon. L'inuline est en effet à peine soluble dans l'eau froide, se dissout au contraire très facilement dans l'eau bouillante et se dépose par le refroidissement en petits grains; elle ne forme pas d'empois. Les acides la transforment d'abord en dextrine, puis en glucose. Sa dissolution est précipitée par le tannin. L'iode la colore faiblement en jaune et la rend insoluble dans l'eau froide.

EXTRACTION DE L'AMIDON.

L'amidon est la substance amylacée contenue dans les céréales; on l'extrait notamment du blé, du seigle, de l'orge, etc.

Les sept espèces de blés les plus employées sont :

1° *Triticum muticum*, blé sans barbe ou froment vulgaire, une partie plus ou moins volumineuse de son périsperme est tendre ou blanchâtre, le reste demi-translucide ou corné;

2° *Triticum turgidum*, blé à grains arrondis, froment gonflé ou poulard, blé tendre ou demi-dur;

3° *Triticum aristatum*, blé barbu;

4° *Triticum durum*, blé dur d'Afrique et de Tangarok, à grains plus ou moins pleins, cornés ou translucides;

5° *Triticum polonicum*, blé dur, dit de Pologne, remarquable par ses grains très allongés, sa demi-transparence, etc.;

6° *Triticum spelta*, froment épeautre;

7° *Triticum amyleum*, froment riche en amidon et l'un des plus propres à l'extraction de ce principe immédiat.

Ces blés peuvent se réduire industriellement à trois sortes principales : (Payen.)

1° *Les blés durs ou cornés*, qui sont les plus compactes, lourds, demi-transparents, fauves, les moins hygroscopiques, et qui donnent moins de son, une farine plus grisâtre contenant plus de matières azotées et grasses;

2° *Les blés demi-durs*, intermédiaires entre les deux autres; ce sont les plus généralement employés, leur périsperme est assez résistant; il se prête bien aux manipulations qui ont pour but de séparer la folle farine et le son.

3° *Les blés tendres ou blés blancs*. Ces derniers sont blancs, opaques, farineux; ils contiennent moins de matières azotées et grasses, et donnent une abondante farine blanche.

D'après M. Krocker, on peut apprécier, avec une exactitude suffisante, la proportion d'amidon contenue dans quelques aliments, en convertissant l'amidon en sucre au moyen de l'acide sulfurique, et dosant la quantité d'acide carbonique que dégage le sucre, sous l'influence de la levure de bière, en se convertissant en alcool par la fermentation.

Le tableau suivant indique la quantité d'amidon pur contenu dans 100 p. de matière sèche :

	AMIDON.		Gluten. Albumine.
	1re expérience.	2e expérience.	
Amidon des haricots	99,96	»	»
Farine de froment	65,21	66,16	19,16
Autre variété	66,93	67,42	13,54
Id.	57,70	57,21	21,97
Froment de Whitington	53,06	51,84	17,11
Froment de Sandomie	53,83	52,92	17,18
Farine de seigle	61,26	60,56	11,94
Autre variété	54,84	54,12	18,71
Autre variété	57,07	57,77	»
Seigle (secale cereale)	45,39	44,80	17,75
Seigle (secale cereale arund.)	47,71	47,13	15,77
Avoine	37,93	36,90	18,00
Avoine du Kamschatka	39,55	40,17	15,26
Farine d'orge de Darmstadt	64,93	64,18	»
Orge	38,62	37,99	17.81
Orge de Jérusalem	42,66	42,03	14,74
Farine de sarrasin	65,05	»	6,89
Sarrasin	43,80	44,45	9,96
Farine de maïs	77,74	»	13,66
Maïs	65.88	66,80	14,68
Millet	55,51	53,76	13,82
Riz de Giessen	85,78	86,63	7,40
Haricots	37,71	37,79	28,54
Pois	38,81	38,70	28,22
Lentilles	39,62	40,08	»

L'amidon se trouve mélangé dans ces grains à une substance azotée que l'on nomme *gluten*. Les blés les plus durs sont les plus riches en gluten ; ils contiennent toujours les plus fortes proportions de substances azotées et, en général, plus de matières grasses, de sels inorganiques, de cellulose, et moins d'amidon que les blés tendres. Il existe deux procédés différents pour séparer l'amidon du gluten. Le premier, qui est le plus ancien et le plus employé encore, consiste à exposer les farines à une longue fermentation : le gluten se détruit alors, devient soluble et laisse l'amidon. Dans le second procédé, la farine est soumise à l'action d'un

faible courant d'eau qui entraîne l'amidon et laisse le gluten à l'état de corps visqueux et insoluble. Nous examinerons d'abord la première méthode.

On délaye les grains grossièrement moulus dans des eaux qui ont déjà servi à de précédentes opérations, et que l'on nomme *eaux-sures*. Ces eaux contiennent de l'alcool, de l'acétate d'ammoniaque, du phosphate de chaux, des acides sulfurique, lactique et de la dextrine, et de plus une matière azotée en état de décomposition qui ne tarde pas à déterminer la fermentation du gluten contenu dans la farine. Au bout de quinze à trente jours, la fermentation a déterminé la dissolution du gluten dans les acides des eaux-sures, tandis que l'amidon a conservé son insolubilité et se dépose au fond du vase où la fermentation s'est opérée.

On lave à plusieurs reprises le dépôt jusqu'à ce que l'eau de lavage soit claire et incolore ; on le jette sur un tamis qui retient le son et une partie des substances étrangères ; l'eau de lavage, qui est laiteuse, laisse bientôt déposer l'amidon. On trouve souvent à la surface du dépôt d'amidon quelques points colorés qu'on enlève avec une pelle en bois ; enfin l'amidon est placé sur un tamis de soie : l'amidon est alors versé dans des caisses trouées ou dans des paniers garnis de toile. Il y prend la forme de pains : lorsque l'eau est égouttée, on porte ces pains dans un grenier sur une aire épaisse en plâtre. Lorsque les pains ont acquis la consistance convenable, on les partage en quatre morceaux réguliers qu'on expose pendant vingt-quatre ou trente-six heures, si le temps est beau, dans un séchoir à air libre, puis on achève la dessiccation dans une étuve dont on élève successivement la température de 40° à 80°. Si on élevait rapidement la température à 80°, les portions d'amidon encore humides pourraient se convertir en empois.

Ce mode de fabrication est le plus suivi ; il présente cependant des inconvénients graves : la décomposition du gluten est accompagnée d'émanations fétides qui se communiquent aux eaux-sures et aux eaux de lavage ; aussi repousse-t-on avec raison les amidoneries loin de toute habitation ; de plus, le rendement en amidon est toujours de 10 p. 100 au-dessous de ce qu'il devrait être ; les grains, au lieu de donner 50 p. 100 d'amidon, n'en fournissent que 40 p. 100. Cette perte est due certainement à la transformation d'une partie de l'amidon en dextrine sous l'influence des substances azotées et de l'acide lactique.

Le procédé suivant permet de retirer de la farine une quantité d'amidon plus considérable.

On fait une pâte contenant de 40 à 50 d'eau pour 100 de farine. On la pétrit pour la rendre homogène, et on la laisse se reposer pendant près d'une demi-heure en été et près d'une heure en hiver. On la soumet ensuite au lavage mécanique qui se fait dans une espèce de pétrin demi-cylindrique, appelé *amidonière*, garni latéralement de deux toiles métal-

liques par lesquelles l'amidon pourra s'échapper. La pâte y est soumise à des filets d'eau formant gerbe, tandis qu'un cylindre cannelé, animé d'un mouvement de va et vient, fait rouler la pâte contre les parois. On peut placer dans une amidonière jusqu'à 38 kilogr. de pâte, et il faut quatre à cinq fois son poids d'eau pour la laver. Le gluten qui reste dans l'amidonière devient tenace lorsque l'amidon a été entraîné complétement. Comme une certaine quantité de gluten est entraînée pendant les lavages, on repasse l'amidon de la cuve par un tamis de soie; on obtient ainsi un très bel amidon que l'on dessèche par le procédé ordinaire.

Toutefois, comme quelques portions de gluten sont entraînées avec l'amidon, on soumet l'amidon brut à une fermentation de vingt-quatre heures que l'on détermine au moyen de l'écume qu'on recueille au dessus des vases de lavage, et qui contient probablement une petite quantité de ferment. Cette méthode donne, comme nous l'avons dit, un rendement considérable en amidon, et de plus elle présente l'avantage de laisser entre les mains du fabricant le gluten qui trouvera certainement d'utiles applications. On s'est déjà assuré que le gluten frais, mélangé avec de la fécule et de la pomme de terre cuite, donne un pain de bonne qualité.

Le gluten, mélangé avec de la farine, fournit une très bonne pâte à vermicelle et à macaroni. Mélangé avec du son, il donne un pain qu'on peut cuire au four et qui convient à la nourriture des animaux, surtout lorsqu'on y ajoute un peu de sel. Enfin le gluten peut être employé pour saccharifier les fécules et déterminer promptement la fermentation des mélasses.

On exige dans le commerce que l'amidon de première qualité ait une forme particulière : on l'appelle *amidon en aiguilles*. Ce caractère indique une grande pureté; il tient à la forme lenticulaire de l'amidon du blé, forme qui donne aux grains, quand ils sont juxtaposés, une certaine adhérence. Le retrait produit par la dessiccation rompt cette adhérence avec uniformité, en sorte que les pains d'amidon, après l'étuvage, sont composés d'aiguilles se prolongeant de la circonférence au centre dans une profondeur de 6 à 8 centimètres.

Par le procédé de *lavage*, dit *procédé Martin*, 100 kilogr. de farine donnent de 40 à 42 kilogr. d'amidon de première qualité et de 18 à 20 d'amidon de deuxième qualité.

Par le procédé de *fermentation*, dit *ancien procédé*, 100 kilogr. de farine produisent de 28 à 30 kilogr. d'amidon de première qualité, 12 à 15 d'amidon de deuxième qualité, et l'on perd la totalité du gluten.

EXTRACTION DE LA FÉCULE.

On extrait la fécule de la pomme de terre dite *patraque jaune*, du *shan d'Écosse*, de la *tardive d'Islande*, de la pomme de terre dite de *Sibérie* et de la *ségonzac*.

La *patraque jaune* est celle qui donne le plus de tubercules pour une égale superficie de terrain, et le plus de fécule pour un poids égal de tubercules. Elle contient 23 p. 100 de fécule.

Le *shan d'Écosse* est une variété hâtive qui a plus de chances d'échapper à la maladie spéciale.

Les pommes de terre se conservent, comme les betteraves, dans des silos; on les préserve ainsi de la gelée.

La pomme de terre contient, suivant M. Payen, en moyenne 20 p. 100 de fécule.

Ce chimiste a trouvé en moyenne dans les pommes de terre.

Eau		74,00
Fécule		20,00
Epiderme, tissu de cellulose, pectates et pectinates de chaux, de soude et de potasse		1,65
Albumine et matières azotées analogues	1,50	4,3
Malamide	0,12	
Matières grasses	0,10	
Sucre, résine, huile essentielle (solanine ?)	1,07	
Citrate de potasse, phosphates de potasse, de chaux, de magnésie; silice, alumine, oxides de fer et de manganèse	1,01	
		100,00

Avant d'être employés, les tubercules doivent être d'abord débarrassés de la terre qui imprègne leur surface, par un lavage à la main, ou mieux, au moyen d'un cylindre pareil à celui qui sert au lavage des betteraves. Les pommes de terre sont ensuite soumises à l'action d'une râpe qui ne diffère de la râpe à betterave qu'en ce que les dents de la scie sont plus courtes pour déchirer plus facilement les cellules qui recèlent la fécule. La râpe est mue avec une grande vitesse; elle réduit en pulpe 15 hectolitres de tubercules par heure. La pulpe se rend directement sur un tamis où, par le moyen d'un filet d'eau continuel, il s'opère une séparation de la fécule, d'avec la pellicule qui enveloppe les tubercules (pl. 41).

Les tamis dont on fait usage sont ou des châssis armés d'une toile métallique, animés d'un mouvement qui fait retourner la pulpe pour qu'elle présente toutes ses surfaces à l'eau, ou des cylindres revêtus de

toile métallique et contenant dans leur intérieur des palettes qui divisent la pulpe et des brosses qui agissent sur la toile métallique. Les tamis et les râpes sont mus, soit par une chute d'eau, soit par un manége.

MM. Hück et Stoltz construisent des tamis formés de trois cylindres de diamètres différents appuyés sur un même axe, recevant à l'intérieur une pluie fine et continuelle qui fait également sortir la fécule des cellules ouvertes, et l'entraîne à travers les toiles métalliques. (Payen.)

La fécule, entraînée par l'eau, est reçue dans des cuves où elle se dépose; on brasse le dépôt, on le lave jusqu'à ce que la dernière eau soit incolore; on agite alors la fécule avec un peu d'eau et on la passe à plusieurs reprises par des tamis assez serrés pour retenir le sable et la terre qui ont échappé au lavage des tubercules.

Après quelque temps de repos, on décante, on enlève la fécule pour la verser dans des paniers légèrement coniques, garnis de toile, où elle achève de s'égoutter. Dans cet état, on la sort des paniers sous formes de pains et on la porte dans un séchoir à air libre, dont l'aire plâtrée absorbe encore une portion d'eau. Au bout de 6 à 12 heures, on divise les *pains* en plusieurs morceaux, 8 à 12 ordinairement; on les répartit sur des étagères formées de liteaux en bois, où ils sont soumis pendant trois ou quatre jours à l'action d'un fort courant d'air. Au bout de ce temps, on écrase les pains avec un rouleau en bois et on porte la fécule ainsi divisée, dans une étuve chauffée au moyen d'un calorifère qui amène un courant d'air chaud qui achève la dessiccation. Arrivée à cet état, la fécule est soumise à l'action d'un rouleau en fonte qui la divise et la dispose à subir l'action du blutoir. La fécule, au moment où elle doit être portée à l'étuve, contient encore une notable proportion d'eau; l'étuve doit donc être chauffée avec précaution. Elle est alors à l'état de *fécule sèche*, et ne contient plus que 4 équivalents d'eau ou 18 p. 100.

On ne dessèche ainsi que la fécule qu'on veut conserver, ou qui doit être expédiée au loin; mais quant à celle qui est consommée par les fabriques de glucose ou par les distilleries voisines des féculeries, on se contente de la dessiccation sur l'aire plâtrée et on la vend sous le nom de *fécule verte*.

En résumé, la série d'opérations relatives à l'extraction de la fécule est la suivante :

Trempe des pommes de terre. — Lavage. — Râpage. — Tamisage de la pulpe. — Des sablages de la fécule. — Épuration. — Tamisage fin. — Premier égouttage. — Deuxième égouttage sur plâtre. — Cassage. — Séchage à l'air. — Séchage à l'étuve. — Écrasage. — Blutage. — Emmagasinage.

Les résidus de la préparation de la fécule, composés de pellicules et de fragments de fécule qui ont échappé à la râpe, sont employés pour

nourrir les animaux lorsqu'ils proviennent de tubercules sains et qu'on a pu les comprimer et les faire sécher : souvent aussi on les convertit en glucose et en alcool.

La première eau de lavage des pommes de terre râpées est assez colorée ; elle a peu d'odeur ; mais comme elle contient de l'albumine, elle ne tarde pas à se putréfier et à répandre une odeur extrêmement infecte.

La présence de ce corps azoté dans les eaux de lavage des féculeries a donné à MM. Pasquier fils et Dailly l'idée de diriger ces eaux sur des terres arables pour les fertiliser.

Nous terminerons cet article par le compte de l'extraction de la fécule que nous emprunterons a l'ouvrage de M. Payen :

		Par jour de travail.
Pommes de terre, 200 hectolitres à 1 fr. 50 c.		300 fr.
Emmagasinage et soins dans les silos		15
Main-d'œuvre dans la fabrique		60
Direction		10
Combustible		20
Chevaux (9, dont 3 attelés et 6 au repos)		27
Loyer, entretien		25
Transports		10
Intérêts, frais imprévus, emballage		12
		479
Produit. Fécule, 2295 kil. à 21 les 100 k.	481	514
Pulpe pressée, 4400 k. à 75 c.	33	
(Ou 10000 k. égouttée à 18 c.)		
Bénéfice		35 fr.

GLUTEN.

Avant de traiter de la panification, nous devons parler d'une substance azotée, le *gluten*, qui existe dans la farine.

Lorsqu'on soumet à l'action d'un faible courant d'eau la farine de froment, l'eau entraîne l'amidon et laisse, comme nous l'avons dit, une substance filante et élastique qui est le gluten.

On considérait autrefois le gluten comme un principe immédiat pur ; il est bien démontré aujourd'hui que le gluten obtenu par la méthode que nous venons de rappeler, est un mélange de plusieurs substances appartenant à la série protéique.

En effet, lorsqu'on fait bouillir le gluten d'abord avec de l'alcool pur et ensuite avec de l'alcool aqueux, on en dissout une grande partie, et il

reste une substance grasse filamenteuse qui présente la plus grande analogie avec la fibrine animale et qui a été nommée par MM. Dumas et Cahours *fibrine végétale*.

Les liqueurs alcooliques laissent déposer par le refroidissement un corps qui paraît identique avec la caséine. Les liqueurs amenées par la concentration à une consistance sirupeuse sont précipitées par l'eau, et donnent une substance blanche de nature albumineuse, qui a reçu le nom de *glutine*.

Enfin, la glutine entraîne toujours en se précipitant une matière grasse que l'on peut séparer au moyen de l'éther.

On voit donc que le gluten est un corps très complexe. C'est lui qui donne à la farine ses propriétés élastiques et consistantes, et qui permet à la pâte de devenir poreuse lorsqu'il se développe dans la masse un corps gazeux qui est ordinairement l'acide carbonique.

PAIN.

Dans la préparation mécanique du pain, il se manifeste une réaction chimique qui nous décide à traiter sommairement de cette fabrication. On donne le nom de *farines* aux produits de la *mouture* de différentes graines, débarrassés par un *tamisage* des parties corticales qu'on appelle *son*. D'après les recherches récentes de MM. Millon et Péligot, le son provenant du blé contient 8 p. 100 de cellulose, et le blé n'en contient à peu près que 1 et 1/2 p. 100.

La *farine de froment* est principalement employée dans la préparation du pain, en raison de la forte proportion de gluten qu'elle contient. Dans les pays où les terres sont pauvres et ne peuvent pas être fumées pour produire du froment, on fait du pain avec la farine d'orge, avec la farine de seigle et même avec un mélange de ces trois céréales, connu sous le nom de *méteil*. Souvent on ajoute à de la belle farine de froment un peu de farine de seigle : on croit que cette addition maintient le pain plus longtemps frais; dans tous les cas, elle lui communique une saveur qui est assez recherchée.

Nous donnerons ici la composition des principales farines :

	Farine brute de froment.	Farine de Méteil.	Farine de blé dur d'Odessa.	Farine de blé tendre d'Odessa.	Farine de blé tendre d'odessa, 2e qualité.	Farine de service dite seconde.	Farine des boulangers de Paris.	Farine des hospices. 2e qualité.	Farine des hospices. 3e qualité.
Eau	10,000	6,000	12,000	10,000	8.000	12,000	10.000	8,000	12.000
Gluten sec	10.960	9,800	14,550	12.000	12,000	7,300	10.200	10.300	9.020
Amidon	71,490	75,500	56,500	62.000	70,840	72,000	72.800	71,200	67.780
Glucose	4,720	4,220	8,480	7,360	4,900	5,420	4,200	4,800	4,800
Dextrine	3,320	3,280	4,900	5,800	4,600	3,300	2,800	3,600	4,60
Son resté sur le tamis après le lavage	0,000	1,200	2,300	1.200	0,000	0,000	0,000	0,000	2,000
	100,490	100,000	98,750	98.360	100,340	100,000	10,000	97,900	100,200

Les farines sont livrées au commerce de la boulangerie avec des qualités différentes, mais dans un état qui permet leur emploi immédiat: cependant, dans quelques provinces, le meunier rend la farine contenant encore une certaine proportion de son, ce qui nécessite plusieurs blutages.

Un boulanger expérimenté reconnaît facilement une farine d'une bonne qualité; elle est d'un blanc mat tirant un peu sur le jaune; elle ne doit laisser voir à l'œil aucune trace de son, même lorsqu'on la comprime pour unir sa surface; sa pâte doit être élastique, homogène, susceptible de s'allonger et de s'étendre; celle qui perd le moins à l'étuve est la plus estimée.

On falsifie la farine de froment avec de la fécule de pomme de terre: pour que cette falsification offre quelque intérêt, il faut introduire au moins 10 p. 100 de fécule dans la farine; il paraît qu'une farine qui contient 30 p. 100 de fécule rend la panification très difficile. Cependant on peut fabriquer, avec parties égales de farine et de fécule, du pain qui est agréable; mais alors la farine doit être de première qualité, et la cuisson exige quelques précautions.

L'inspection microscopique peut faire découvrir la présence de la fécule dans une farine; en effet, les grains de fécule et ceux de blé diffèrent entièrement par leur forme et leur dimension. Le grain d'amidon présente toujours une forme arrondie et ses dimensions sont de 140 à 180 millièmes de diamètre, tandis que les grains d'amidon provenant du blé sont petits, les plus gros ont à peine 45 millièmes de millimètre; leur forme est toujours déprimée.

On peut encore reconnaître le mélange de la fécule à la farine en broyant de la farine privée de gluten dans un mortier d'agate, comme l'ont indiqué MM. Gay-Lussac et Boland; on l'étend d'eau et on filtre: si la farine contient de la fécule, quelques uns des grains d'amidon, en raison de leur volume, se trouvent brisés par la trituration: la liqueur

s'altère et bleuit alors par l'iode; la farine pure ne présente pas ce caractère.

La falsification des farines avec quelques légumineuses, telles que les féveroles et les haricots, se reconnait à la couleur et à la saveur que ces farines communiquent au pain.

Lorsqu'on a quelques doutes sur la qualité d'une farine, on doit déterminer par le lavage la qualité et la quantité du gluten qu'elle contient; en effet, par l'altération du blé ou des farines, la nature du gluten peut être tout à fait changée sous le rapport de son élasticité, de sa faculté nutritive et de son utilité dans la panification; quelquefois il a disparu presque totalement, et la petite quantité qui reste est tellement altérée, qu'elle produit de l'ammoniaque, lorsqu'on la traite à froid par la chaux.

M. Donny, unissant l'action des réactifs à l'emploi du microscope, a donné les moyens de déceler les falsifications les plus communes, telles que :

1° La *falsification de la farine de froment avec la fécule de pomme de terre*, en examinant au microscope le mélange arrosé d'une solution contenant 2 p. 100 de potasse (1);

2° La *falsification des farines de céréales par les farines de riz ou de maïs*, en regardant au microscope l'amidon extrait à l'aide d'un filet d'eau;

3° La *falsification de la farine de seigle par la farine de graine de lin*, en traitant le mélange par une solution aqueuse contenant 14 p. 100 de potasse, et l'étudiant au microscope;

4° La *falsification de la farine de froment par la farine de sarrasin*, en agissant comme pour les farines de riz et de maïs;

5° La *falsification des farines de céréales par les farines de légumineuses*, en mettant le mélange en contact avec une solution contenant 10 ou 12 p. 100 de potasse, et l'observant au microscope.

M. Lecanu a repris, dans ces derniers temps, cette question : nous donnerons les principaux points de son travail.

Lorsqu'on malaxe sous un filet d'eau une pâte de farine contenant de la fécule, le premier dépôt recueilli et remis à plusieurs reprises en suspension dans l'eau dans un vase conique, de manière à séparer en définitive les portions qui se déposent le plus promptement, est exclusivement formé de globules de fécule, alors même que celle-ci n'entrerait que pour 1 ou 2 centièmes dans le mélange. Alors l'examen microscopique suffit souvent pour distinguer sûrement les globules de fécule des glo-

(1) L'amidon de froment broyé avec de l'eau donne un liquide qui, après la filtration, ne se colore pas en bleu, mais bien en jaune ou rouge pâle, par l'action de l'iode: l'amidon de pomme de terre donne, dans les mêmes circonstances, un liquide qui se colore en bleu.

bules d'amidon de blé; on peut en outre avoir recours aux caractères suivants :

1° Les globules de fécule mouillés d'une solution contenant 1 p. de potasse caustique pour 100 d'eau laissent apercevoir une petite ouverture, arrondie ou étoilée, qui ne se montre pas sur les globules d'amidon;

2° Les globules de fécule délayés dans 30 fois leur poids d'eau de potasse à 1,75 p. 100 se convertissent en un empois homogène, parfaitement transparent, tandis que ceux d'amidon restent intacts et opaques. Les premiers ont pris un développement énorme, rendu surtout visible en les touchant avec une solution d'eau iodée aiguisée d'acide chlorhydrique, tandis que ceux de l'amidon n'ont changé ni de volume ni de forme (suivant l'observation de M. Payen).

Ainsi on peut retrouver dans une farine quelques centièmes seulement de fécule, les en séparer et les caractériser parfaitement.

Les farines fraudées par les haricots, les pois, les féveroles, les lentilles, les vesces, contiennent un tissu cellulaire réticulé qu'on ne retrouve pas dans les céréales (M. Donny).

A ce caractère on peut joindre les deux suivants :

Si l'on lave les farines suspectes, si l'on recueille les eaux de lavage, et si on les concentre jusqu'à consistance de sirop, elles forment, par l'addition d'acide acétique, un dépôt blanc dans lequel on retrouve tous les caractères de la *légumine* de M. Braconnot.

En examinant en outre au microscope le dépôt formé par la matière amylacée, on trouve que ce dépôt ne contient que des globules de légumineuses, bien différents par leur volume et leur forme, de ceux des céréales et sur lesquels apparaît une fente dirigée dans le sens de leur grand axe, ou une étoile dont les branches les divisent dans le sens de leur grand et de leur petit axe; cette fente se ferme et disparaît par la dessiccation, s'ouvre et reparaît par l'humectation. Ainsi, lorsqu'on retrouvera dans une farine supposée contenir des légumineuses :

1° Des portions bien distinctes du tissu réticulé de M. Donny;

2° De la légumine bien caractérisée;

3° Des globules de légumineuses avec leurs fentes simples ou doubles.

Il sera possible de conclure avec certitude à la présence de farines de légumineuses dans la farine soumise à l'examen.

Après ces notions préliminaires sur les farines, nous donnerons quelques généralités sur la fabrication du pain.

On commence d'abord par mélanger la farine avec de l'eau. Si la pâte était faite avec de l'eau seulement, elle serait lourde et donnerait un pain difficile à digérer; il faut, pour rendre le pain léger, développer un gaz qui divise la pâte et la rende poreuse et légère : pour arriver à ce résultat, on détermine dans la pâte une véritable fermentation. Le sucre contenu dans la farine, ou celui qui se forme dans la panification, se trouvant en

contact avec une substance azotée de la nature des ferments, donne naissance à de l'acide carbonique qui soulève la pâte et la rend poreuse : c'est là le point important de la fabrication du pain. Cette fermentation du sucre serait lente si on ne la provoquait par l'addition d'une certaine quantité de ferment tel que du *levain* ou de la *levure*.

La levure de bière est fournie par les brasseries à la boulangerie de Paris, qui en fait un grand usage. Cette levure a une odeur désagréable dont on la débarrasse par des lavages ou par la pression.

Quant au levain, on le prépare de la manière suivante : Lorsque la pâte est faite, on en prélève une certaine quantité qu'on tient en réserve : elle éprouve la fermentation de la nuit et du jour, se transforme en levain et sert de ferment pour la pâte du lendemain.

On délaye le soir ce levain avec une certaine quantité d'eau et de farine : on l'incorpore avec l'eau à 20 ou 30°, suivant la saison, et avec la farine nécessaire à chaque fournée.

Le *pétrisseur* doit apporter le plus grand soin dans la répartition du levain dans la pâte : le mélange doit être intime pour que la fermentation puisse s'établir uniformément; à cet effet, la pâte pétrie à gauche du pétrin est ensuite transportée à droite pour y être *frasée* et *contre-frasée :* elle est ensuite divisée en *pâtons* qui sont travaillés de la même manière : le pétrisseur les étire à plusieurs reprises, et finit par les réunir et les projeter avec force à l'une des extrémités du pétrin.

Après quelques instants de repos, la pâte est reprise par portions, tournée, pesée et introduite dans un panneton garni de toile et préalablement saupoudré de farine. C'est là que s'effectue la réaction du ferment sur la farine : la pâte se gonfle sans s'abaisser si la farine est de bonne qualité; l'acide carbonique s'interpose entre les molécules de la pâte, les soulève, les tient éloignées les unes des autres, et donne au pain cette légèreté qu'augmente encore la dilatation des bulles par la cuisson.

Chaque pain est ensuite placé sur une pelle saupoudrée de recoupette, dont la dimension est proportionnelle à la grandeur des pains. On procède alors à l'*enfournement :* les pains abandonnent facilement la pelle au moyen d'un petit mouvement qu'on lui imprime, et on les range de manière à ce qu'ils occupent le moins d'espace possible sans que cependant ils se touchent. La température d'un four à cuire le pain est évaluée à 300°, et la durée de la cuisson à 27 minutes. Les fours ont ordinairement une forme elliptique; leur sole est plane, recouverte d'une voûte surbaissée. Leur longueur est en général de 3 mètres, leur largeur est de 2^{m},70, et leur hauteur de 36 à 40 centim. Pour rendre la combustion du bois plus facile et plus complète, on pratique vers le fond quatre conduits nommés *ouras*, qui passent au-dessus de la voûte et aboutissent à la cheminée.

En résumé, les principales phases de la fabrication du pain sont

l'hydratation, le pétrissage, la fermentation, l'apprêt et la cuisson

Un sac de farine pesant 159 kilogr. rend en moyenne 104 pains de 2 kilogr., ou 130 kilogr. de pain pour 100. Ces quantités peuvent varier suivant la qualité de la farine, qui est plus ou moins riche en gluten, et suivant la quantité d'eau hygrométrique qu'elle peut contenir.

Lorsqu'on a employé un excès d'eau dans le pétrissage, la croûte est plus épaisse, d'une difficile digestion et le rendement en poids plus considérable.

Dans le but d'employer des farines médiocres, de ménager la main-d'œuvre et de faire entrer dans le pain une plus grande quantité d'eau, on introduit quelquefois dans la pâte plusieurs substances étrangères, telles que de l'alun, du sulfate de zinc, du carbonate de magnésie et surtout du sulfate de cuivre. Cette addition de corps étrangers dans la farine est une fraude des plus coupables, contre laquelle l'administration ne saurait sévir avec trop de rigueur. M. Kuhlmann a fait connaître des procédés qui permettent de constater la quantité la plus faible de sulfate de cuivre dans le pain. D'après ce chimiste, lorsqu'un pain contient du sulfate de cuivre, on démontre la présence de ce sel en versant sur le pain une goutte de cyanoferrure de potassium, qui produit une légère coloration rose. On peut également rechercher la présence du cuivre dans les cendres qui proviennent de l'incinération du pain.

Le carbonate d'ammoniaque est quelquefois employé pour faire lever la pâte et blanchir le pain; ce sel sert surtout pour la pâtisserie.

La fabrication du pain a subi, depuis quelques années, une importante modification par la substitution de moyens mécaniques aux bras d'hommes, pour la confection de la pâte et son pétrissage.

SUCRES.

Les matières sucrées sont abondantes dans les végétaux; nous distinguerons principalement :

1° Le sucre que l'on trouve dans tous les fruits acides et que l'on peut reproduire artificiellement par différents procédés, principalement par l'action des acides étendus sur les matières neutres dont la composition est représentée par du charbon et de l'eau : on a donné à ce sucre le nom de *glucose*.

2° Le sucre cristallisable que l'on rencontre dans la canne à sucre, la betterave, l'érable, la carotte, la citrouille, l'ananas, les châtaignes, les tiges du maïs, et dans presque tous les fruits des tropiques.

3° Le sucre de lait, qui par ses propriétés tient le milieu entre les gommes et les sucres.

4° Le sucre incristallisable.

Le caractère distinctif d'un sucre est d'éprouver la fermentation alcoolique, c'est-à-dire de se transformer sous l'influence d'un ferment, en alcool et en acide carbonique.

SUCRE DE LAIT. — LACTINE. — LACTOSE. $C^{24}H^{24}O^{24}$.

Cette substance se rencontre dans le lait des mammifères et même dans celui des carnivores soumis au régime exclusif de la viande. Pour l'extraire, on traite le lait par un acide qui détermine la coagulation du caséum ; on filtre la liqueur qui retient en dissolution le sucre de lait, et en l'évaporant convenablement, on obtient des cristaux de sucre de lait. La liqueur est souvent clarifiée avec du charbon animal. On prépare en Suisse le sucre de lait par l'évaporation du petit lait après la séparation de la crème et de la matière caséeuse dont on se sert pour la fabrication du fromage de Gruyère.

Le sucre de lait pur se présente en cristaux prismatiques à quatre pans, terminés par des sommets à quatre faces. Celui qu'on trouve dans le commerce est ordinairement en masses cristallines, compactes et demi-transparentes. Le sucre de lait a une saveur douce et agréable ; c'est à sa présence dans le lait, que ce liquide doit sa saveur sucrée. Sa densité est de 1,543.

Chauffée à 120°, la lactine perd 2 équivalents d'eau sans entrer en fusion ; à 150°, elle abandonne 3 nouveaux équivalents d'eau et présente la même composition que dans sa combinaison avec l'oxide de plomb. Le sucre de lait anhydre a donc pour formule : $C^{24}H^{19}O^{19}$.

Le sucre de lait se dissout dans 6 parties d'eau froide et 2 parties d'eau bouillante ; il est inaltérable à l'air et insoluble dans l'alcool et l'éther ; les acides étendus le transforment en glucose, les acides concentrés le colorent et produisent de l'acide ulmique ; l'acide azotique le transforme en acide mucique et acide oxalique.

L'acide arsénique colore le sucre de lait en rouge brique. Ce sucre se combine avec la chaux et s'unit en plusieurs proportions avec l'oxide de plomb ; réduit en poudre, le sucre de lait absorbe l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique. Il dévie à droite la lumière polarisée.

La fermentation du sucre de lait constitue un des points les plus curieux de son histoire ; elle donne des résultats variables suivant la nature et l'état du ferment. C'est ainsi que lorsqu'on porte un lait frais à la température de 40°, le caséum contenu dans le lait agit dans ce cas comme un ferment alcoolique et transforme le sucre de lait en alcool et en acide

carbonique. Il est probable que la lactine contenue dans le lait se transforme en glucose avant de fermenter. Mais si l'on expose le lait pendant un certain temps à l'air et qu'on laisse le caséum s'altérer, ce corps agit alors d'une manière toute différente sur le sucre de lait, il lui fait éprouver une modification isomérique, et le change en acide lactique (MM. Boutron et Fremy).

Plusieurs matières animales altérées à l'air peuvent, en présence du sucre de lait, produire la fermentation lactique.

A une époque où le prix du sucre était très élevé, on a employé le sucre de lait pour frauder les cassonades ; cette falsification peut se reconnaître en traitant la cassonade par de l'alcool à 33°, qui ne dissout que le sucre et laisse le sucre de lait.

GLUCOSE. — SUCRE DE RAISIN. — SUCRE D'AMIDON. $C^{12}H^{14}O^{14}$.

Le glucose existe tout formé dans l'organisation végétale. On peut l'extraire du miel : il se trouve dans tous les fruits acides, et principalement dans le raisin : c'est lui qui forme cette poussière blanche et cristalline qui recouvre les pruneaux et les figues. On l'obtient d'une manière générale en soumettant les matières neutres, le ligneux, l'amidon, les gommes, le sucre de lait à l'action des acides faibles. On trouve aussi le glucose dans l'organisation animale ; il existe dans l'urine des diabètes.

Le glucose a pour composition $C^{12}H^{14}O^{14}$. En rapprochant cette formule de celles qui représentent l'amidon et le ligneux, on voit que le glucose ne diffère des corps neutres que nous venons de citer que par les éléments de l'eau. L'amidon, le ligneux et les gommes, en se changeant en glucose, éprouvent donc simplement une hydratation.

Le glucose se sépare lentement de l'eau en petits cristaux mamelonnés. Il se dépose de sa dissolution alcoolique en tables carrées ou en cubes ; sa saveur est faiblement sucrée. Il faut 2 parties et demie de glucose pour sucrer autant qu'une partie de sucre de canne. L'alcool dissout plus facilement le glucose que le sucre de canne. La chaleur ramollit le glucose à 60° environ ; à 100°, il perd 2 équivalents d'eau, c'est-à-dire 9 p. 100, et se transforme en une masse jaune et déliquescente ; à 150°, il se caramélise. Il est moins soluble dans l'eau que le sucre de canne ; il exige pour se dissoudre une fois et un tiers son poids d'eau froide. Il est soluble dans l'alcool, même absolu, bien qu'en faibles proportions, et peut y cristalliser.

Quand on fait traverser une dissolution de glucose par un rayon de lumière polarisée, on observe dans le plan de polarisation une série de nuances appartenant au spectre solaire, si l'on donne à ce plan un

mouvement de rotation de droite à gauche : ce sucre, comme on le dit, *tourne à gauche*.

Ce caractère important, qui a été observé pour la première fois par M. Biot, permet de distinguer le glucose du sucre de canne, qui tourne à droite, ainsi que la dextrine.

Le glucose offre, d'après M. Dubrunfaut, trois états distincts sous le point de vue de ses propriétés rotatives. Ainsi le glucose de raisin, amené à une rotation permanente par une dissolution dans l'eau suffisamment prolongée, présente le pouvoir rotatoire le plus faible. Si l'on représente par 1 ce pouvoir rotatoire, le pouvoir du même glucose récemment dissous est égal à 2, et celui du glucose de malt est égal à 3.

Lorsqu'on traite le glucose par l'acide sulfurique, on le transforme, d'après M. Péligot, en *acide sulfoglucique* $C^{24}H^{20}O^{20},SO^3$.

Les sulfoglucates de chaux et de baryte sont solubles dans l'eau.

Si l'on fait bouillir, comme l'a démontré M. Malaguti, du glucose avec des acides étendus, on le transforme en un acide ulmique cristallin et en ulmine. L'acide ulmique qui se forme est soluble dans l'alcool, tandis que l'acide ulmique ordinaire ne s'y dissout pas. Il se produit en même temps de l'acide formique. D'après les observations de M. Malaguti, l'acide formique ne prend naissance que lorsque l'expérience se fait au contact de l'air.

L'acide azotique change le glucose en acide oxalique et en un acide qui a été nommé *acide saccharique*.

L'action des bases sur le glucose est caractéristique : quand on verse de la potasse dans du glucose, la liqueur prend presque immédiatement une coloration brune. Cependant M. Péligot, qui a examiné avec le plus grand soin les propriétés chimiques des sucres, a pu combiner le glucose avec la baryte ; comme ce sel est altéré à l'air, il l'a préparé en faisant réagir l'une sur l'autre les dissolutions de baryte et de glucose dans l'esprit de bois. Ce sel est formé de 2 équivalents de glucose et de 3 équivalents de base ; il a pour formule $(BaO)^3,C^{24}H^{28}O^{28}$.

Le glucosate de chaux s'obtient, d'après M. Peligot, en précipitant par l'alcool une dissolution de chaux dans le glucose. Ce composé a pour formule $(CaO)^3,C^{24}H^{28}O^{28}$.

Le glucosate de plomb, que l'on obtient en précipitant le glucose par l'acétate de plomb ammoniacal, a pour composition $(PbO)^6,C^{24}H^{24}O^{24}$ (M. Peligot).

Le glucose se combine avec le sel marin. Ce composé a été découvert par M. Calloud. On le prépare en saturant de sel marin une dissolution concentrée de glucose ; la liqueur laisse déposer des cristaux qui sont des pyramides doubles à six pans. Le glucosate de sel marin a pour formule $C^{24}H^{24}O^{24},NaCl,2HO$ (M. Peligot). Sa saveur est tout à la fois sucrée et salée ; cette combinaison perd 2 équivalents d'eau lorsqu'on la

chauffé à 100°. A 160°, le glucosate de sel marin perd encore un équivalent d'eau et devient $C^{24}H^{23}O^{23}$,NaCl. Le sel marin remplace donc un équivalent d'eau.

Le glucose jouit de la propriété de réduire certaines dissolutions métalliques, telles que le sulfate et l'acétate de cuivre, l'azotate de protoxide de mercure, le bichlorure de mercure, l'azotate d'argent et le chlorure d'or.

M. Frommherz a reconnu que le glucose réduisait facilement, à la température de 100°, le tartrate de cuivre en dissolution dans la potasse, tandis que le sucre de canne n'agissait pas sur ce réactif : il s'est servi de ce caractère pour distinguer les deux sucres. En s'appuyant sur ce caractère, M. Barreswil a fait connaître un procédé fort ingénieux de dosage des sucres qui sera décrit plus loin.

Le glucose se transforme, sous l'influence d'un ferment en alcool, en acide carbonique et en eau, comme le représente l'équation suivante: $C^{12}H^{14}O^{14} = 4CO^2 + 2(C^4H^6O^2) + 2HO$.

Le glucose peut, sous l'influence des ferments, éprouver successivement la fermentation lactique et la fermentation butyrique.

FABRICATION DU GLUCOSE ET DU SIROP DE FÉCULE.

Le glucose existe tout formé, comme nous l'avons dit, dans la plupart des fruits sucrés, et notamment dans le raisin. Dans les années 1810, 1811 et 1812, on l'a extrait, sur plusieurs points de la France, du raisin blanc sous forme de sirop destiné à remplacer le sucre de canne dont le prix était fort élevé. On saturait les acides du raisin avec de la craie et l'on mettait le moût en contact avec du sulfite de chaux pour éviter sa fermentation ; ce moût filtré était soumis à une prompte évaporation jusqu'à 20° ; on le laissait refroidir et reposer pendant vingt-quatre heures pour qu'il déposât les sels de chaux qu'il pouvait contenir ; on décantait et on le soumettait à une nouvelle évaporation pour l'amener à 32°. Ce sirop, amené à la densité de 35°, ne tardait pas à déposer des cristaux de glucose.

Ce sirop de raisin bien préparé était ambré, clair, agréable au goût, notablement moins sucré que le sirop de sucre, mais assez cependant pour satisfaire à beaucoup de besoins domestiques, et principalement à ceux des hôpitaux du Midi où on a préparé ce sirop en assez grande quantité.

Nous rappellerons ici que, par la réaction de la diastase sur l'amidon au moyen de l'orge germée, le brasseur produit la quantité de glucose qui est nécessaire à la fabrication de la bière.

Le glucose s'obtient dans l'industrie en faisant réagir l'acide sulfurique

sur la fécule. On verse dans une cuve couverte, contenant de l'eau aiguisée d'un centième d'acide sulfurique et chauffée à la vapeur de manière à obtenir une température de 100 à 104°, de l'eau à 50° qui contient en suspension de la fécule. Cette opération doit être faite de manière à ce que la température ne soit pas ralentie, que la réaction de l'acide sur la fécule soit presque instantanée et qu'il ne se forme pas d'empois. Pour 500 kilogr. de fécule, on emploie 10 kilogr. d'acide sulfurique et 1,000 kilogr. d'eau.

Lorsque toute la fécule a été versée dans la cuve, la liqueur doit rester claire, et, après vingt ou vingt-cinq minutes d'ébullition, la conversion de la fécule en glucose est accomplie.

On soutire la liqueur et l'on y projette par petites portions de la craie qui sature l'acide sulfurique; on laisse reposer jusqu'à ce que le sulfate de chaux soit précipité; on décante et l'on cuit rapidement jusqu'à 32°; la liqueur abandonne pendant cette évaporation du sulfate de chaux, dont on débarrasse le sirop en le laissant déposer dans des réservoirs. Ce sirop peut être amené par une cuite rapide à la densité de 45°; par le refroidissement, il se prend en une masse blanche, amorphe, qui constitue le sucre d'amidon du commerce. Dans cet état, il est comme savonneux et se dissout assez difficilement dans l'eau. On obtient en grand le glucose pur et granuleux en suivant un procédé qui est dû à M. Fouchard: au lieu d'évaporer le sirop à 45°, on arrête l'évaporation lorsque la liqueur marque 30° seulement, puis on la coule dans des tonneaux défoncés d'un côté, et dont l'autre fond est percé de plusieurs trous bouchés avec des fossets; on voit au bout de quelques jours des cristaux de glucose se manifester dans la liqueur; ces cristaux augmentent, et bientôt on peut enlever successivement les fossets et faire écouler la mélasse.

Lorsque l'égouttage est terminé, on enlève les cristaux; on les porte dans une étuve garnie de tablettes épaisses en plâtre qui absorbent le sirop; un courant d'air à 25° achève la dessiccation.

Le glucose ainsi granulé est beaucoup plus pur que le glucose en masse. En effet, les substances étrangères qui donnent au glucose en masse son aspect gras, et souvent une saveur amère, sont entraînées dans les mélasses. Il est à craindre, du reste, qu'on ne profite de ce perfectionnement dans la fabrication du glucose pour falsifier les cassonades. Lorsqu'on soupçonne cette falsification, on peut la reconnaître par le réactif de M. Frommherz: si dans une dissolution alcaline de tartrate de potasse et de cuivre on verse du sirop de sucre de canne, il ne se manifeste aucun changement; mais la plus petite quantité de glucose détermine un précipité jaune de protoxide de cuivre hydraté qui passe bientôt à l'état de protoxide rouge anhydre.

Pour préparer le glucose dans les laboratoires, on introduit dans un grand flacon 1,000 p. d'eau, 10 p. d'acide sulfurique et 400 p. d'amidon,

puis on fait passer dans la liqueur un courant de vapeur d'eau qui échauffe peu à peu le liquide et le porte à la température qui détermine l'action de l'acide sur l'amidon ; on voit bientôt la liqueur s'éclaircir complétement : la saccharification est opérée quand l'iode a cessé de colorer la dissolution. On sature la liqueur par la craie, on filtre pour séparer le sulfate de chaux, et l'on évapore jusqu'à consistance sirupeuse : au bout de quelques jours, le glucose se prend en une masse cristalline.

Sucre de chiffons. Pour préparer le glucose au moyen des chiffons, M. Braconnot conseille de traiter 12 p. de chiffons réduits en petits morceaux, par 17 p. d'acide sulfurique concentré. L'acide sulfurique doit être ajouté par petites portions pour éviter l'élévation de température. On abandonne le mélange à lui-même pendant deux jours ; on le traite ensuite par une grande quantité d'eau ; on le fait bouillir pendant huit à dix heures ; on sature par la craie, on filtre, on évapore à consistance sirupeuse et on laisse cristalliser le résidu.

Sucre des diabètes. L'urine de diabétique contient souvent une quantité considérable de glucose. Des diabétiques peuvent rendre jusqu'à 18 litres d'urine par vingt-quatre heures : chaque litre contient souvent 85 gr. de sucre. Pour retirer le sucre de l'urine, il suffit d'évaporer ce liquide au bain-marie et de reprendre le résidu par l'alcool bouillant à 94°, qui dissout le glucose. La liqueur alcoolique est décolorée par du charbon animal ; on l'amène à consistance sirupeuse : elle ne tarde pas à abandonner des cristaux de glucose que l'on purifie par des cristallisations réitérées.

Le foie des diverses espèces animales, et en particulier le foie de l'homme, contient, d'après les expériences de MM. Barreswil et Bernard, du glucose que la levure de bière transforme rapidement en alcool et en acide carbonique.

M. Bernard a constaté qu'en piquant avec une aiguille le quatrième ventricule du cerveau d'un chien ou d'un lapin, le sang et les urines de ces animaux se chargeaient, au bout de quelques minutes, d'une quantité notable de sucre. Comme ce sucre et celui que l'on retire du foie n'ont pas jusqu'à présent été obtenus à l'état de pureté, on ignore s'ils sont identiques avec le sucre de diabètes ou si l'on doit les rapporter à une autre variété.

Sucre de miel. Lorsqu'on traite du miel par de l'alcool froid, on dissout une substance sirupeuse et incristallisable, et il reste du glucose qu'il est facile de purifier par des cristallisations dans l'alcool aqueux.

Sucre incristallisable. On trouve dans plusieurs fruits, dans le miel, dans la mélasse, une espèce de sucre qui est incristallisable, qui est surtout caractérisé par sa solubilité dans l'alcool et son action sur la lumière polarisée qu'il dévie à gauche. D'après M. Mitscherlich, le sucre de canne et le glucose peuvent se transformer en sucre incristal-

lisable, lorsqu'on les soumet à l'influence des acides. Le sucre de canne avant de fermenter se tranforme d'abord en sucre incristallisable. Ce sucre a pour formule $C^{12}H^{12}O^{12}$. Lorsqu'on le laisse en contact avec l'eau il se combine à 2 équivalents d'eau et se change en glucose $C^{12}H^{14}O^{14}$ (Mitscherlich).

Les combinaisons du sucre incristallisable n'ont pas encore été étudiées avec soin et méritent un nouvel examen.

Quelques chimistes admettent l'existence de plusieurs variétés de glucose : cela paraît résulter en effet des observations suivantes :

1° Le sucre mamelonné provenant de l'action des acides étendus sur le sucre de canne se décompose plus facilement que le sucre d'amidon, sous l'influence des acides (M. Bouchardat).

2° M. Biot a reconnu qu'il existe des différences dans le pouvoir rotatoire du sucre de raisin, selon qu'on l'observe dans le suc des fruits, ou bien à l'état cristallisé ; M. Soubeiran a étendu cette observation au sucre de canne, modifié par l'air et la chaleur.

3° M. Biot s'est assuré que le sucre d'amidon et le sucre de diabètes avaient des pouvoirs rotatoires égaux, tandis que le sucre obtenu par M. Jaquelain en faisant agir $\frac{1}{300}$ d'acide oxalique sur l'amidon, à l'aide d'une forte pression, possède un pouvoir rotatoire double.

ACIDE GLUCIQUE. $C^{12}H^{8}O^{8},3HO$.

Cet acide a été découvert par M. Péligot. Lorsqu'on dissout la chaux dans le glucose, on obtient une liqueur alcaline ; en abandonnant pendant quelque temps cette dissolution à elle-même, elle perd peu à peu sa réaction alcaline, devient neutre, et la chaux qui s'y trouve n'est plus précipitable par l'acide carbonique. Le glucose s'est transformé en acide glucique que l'on peut isoler facilement en précipitant son sel de chaux par l'acide oxalique; en rapprochant la formule du glucose anhydre $C^{12}H^{12}O^{12}$ de la formule de l'acide glucique $C^{12}H^{8}O^{8}$, on voit qu'en se transformant en acide glucique, le glucose a perdu simplement 4 équivalents d'eau. L'acide glucique est très soluble dans l'eau, déliquescent, incristallisable ; sa saveur est franchement acide. Tous les glucates sont solubles dans l'eau : le sel de plomb a pour formule $(PbO)^3,C^{12}H^{8}O^{8}$.

ACIDE MÉLASSIQUE. $C^{24}H^{12}O^{10}$.

Lorsqu'on fait réagir un excès d'alcali sur le glucose, il se produit un acide brun qui a été nommé *acide mélassique* par M. Péligot. La réaction des bases sur le glucose se fait quelquefois avec une telle énergie, qu'en mêlant des dissolutions bouillantes de glucose et de baryte, une partie de la liqueur se trouve jetée hors du vase : il est probable que l'oxigène de l'air intervient dans cette réaction. En ajoutant un acide dans la liqueur

noir qui résulte de l'action des bases sur le glucose, on obtient un dépôt noir floconneux d'acide mélassique. Cet acide est insoluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool. Il forme, avec les alcalis, des sels bruns, solubles et incristallisables. Les autres mélassates sont insolubles.

Cet acide présente, comme on le voit, une grande analogie avec l'acide ulmique.

SUCRE DE CANNE. $C^{12}H^{11}O^{11}$.

Le sucre de canne est connu de toute antiquité. Il existe dans la canne à sucre, la betterave, la sève de l'érable, la citrouille, la tige de maïs, la châtaigne, le marron d'Inde, le navet, la carotte, le coco, l'ananas, et dans un grand nombre de fruits des tropiques.

La composition du sucre de canne a été déterminée avec exactitude par MM. Gay-Lussac et Thenard. En rapprochant la formule du sucre de canne $C^{12}H^{11}O^{11}$ de celle du glucose cristallisé $C^{12}H^{14}O^{14}$, on voit que ces deux corps ne diffèrent l'un de l'autre que par 3 équivalents d'eau ; on a essayé vainement de transformer le glucose en sucre de canne.

Le sucre de canne cristallise en prismes rhomboïdaux, à sommets dièdres. Sa densité est de 1,6. Il est soluble dans le tiers de son poids d'eau froide et en toute proportion dans l'eau bouillante. L'alcool faible le dissout facilement, mais il est à peine soluble dans l'alcool anhydre. Il entre en fusion vers 180°. Le sucre de canne n'est précipité de sa dissolution ni par l'acétate neutre ni par le sous-acétate de plomb; on profite, dans l'analyse, de cette propriété pour le séparer de différents corps organiques qui sont précipités par ces réactifs.

Quand on évapore rapidement une dissolution concentrée de sucre de canne, on obtient un liquide épais qui se prend en masse lorsqu'on la coule sur un corps froid, et porte le nom de *sucre d'orge*. Ce sucre est transparent et amorphe, mais lorsqu'on le conserve pendant quelque temps à l'air, ou dans des flacons hermétiquement bouchés, il devient opaque et cristallin, et repasse à l'état de sucre ordinaire. On retarde cette cristallisation par l'addition d'une petite quantité de vinaigre. Le sucre est donc un corps dimorphe; on peut, sous ce rapport, le comparer au soufre qui, refroidi brusquement après avoir été porté à la température de 180°, reste mou pendant quelque temps et revient ensuite à son premier état.

Le sucre devient phosphorescent par le choc; quand on le frotte pendant longtemps avec un corps dur, il prend une saveur désagréable.

D'après M. Venzke, lorsqu'on maintient pendant longtemps le sucre à son point de fusion, on obtient une modification du sucre de canne, que ce chimiste nomme *sucre de sirop*. Cette modification est incristallisable et n'agit plus sur la lumière polarisée.

L'eau exerce une action sur le sucre; sous l'influence de la chaleur, elle

l'hydrate et le transforme en glucose. Ce fait est important à constater, car, dans la fabrication du sucre de canne, lorsque les sirops sont maintenus à une ébullition prolongée, ils se transforment en grande partie en glucose

D'après M. Soubeiran, une dissolution de sucre chauffée à l'abri de l'air se modifie ; son pouvoir rotatoire passe de droite à gauche et la liqueur prend une coloration brune.

Les acides changent rapidement le sucre de canne en glucose et forment ensuite de l'ulmine, de l'acide ulmique et de l'acide formique (M. Malaguti).

L'acide azotique agit vivement sur le sucre; il se forme d'abord un acide déliquescent nommé *acide saccharique*, et ensuite de l'acide oxalique.

La dissolution du sucre de canne n'est pas colorée par les alcalis; elle ne réduit pas le tartrate double de cuivre et de potasse. Ces deux caractères permettent de distinguer le sucre de canne du glucose.

L'acide sulfurique concentré se combine avec le sucre et forme un composé analogue à l'acide sulfoglucique. Sous l'influence de la chaleur, le sucre de canne se charbonne rapidement : à 215° il perd 2 équivalents d'eau et se change en *caramel* $C^{12}H^{9}O^{9}$, très soluble dans l'eau, insipide et infermentescible.

Le sucre de canne ne paraît pas fermenter immédiatement, ainsi que l'a reconnu M. Dubrunfaut; mais, sous l'influence d'un ferment, il se transforme d'abord en glucose; c'est ce dernier sucre qui, en présence du ferment, donne naissance à de l'eau, à de l'acide carbonique et à de l'alcool. Le sucre, sous l'influence de ferments différents, peut éprouver quatre espèces de fermentation :

1° En présence de la levure de bière il se change en acide carbonique et en alcool; cette transformation constitue la *fermentation alcoolique*.

2° Si l'on verse dans une dissolution de sucre, de la levure de bière que l'on a fait préalablement bouillir dans l'eau, on produit, d'après les observations de M. Desfosses, une fermentation particulière que l'on a nommée *fermentation visqueuse*; le sucre se change alors en une substance neutre, qui rend l'eau visqueuse et qui paraît être représentée dans sa composition par du charbon et de l'eau. La matière visqueuse est presque toujours accompagnée de mannite.

3° Un grand nombre de substances organiques azotées, telles que l'albumine, la fibrine, la caséine, qui ont éprouvé à l'air un commencement d'altération, peuvent faire subir au sucre de canne une modification isomérique et le changer en acide lactique : cette transformation constitue la *fermentation lactique*.

4° Enfin le sucre, en présence des ferments altérés à l'air, éprouve la *fermentation butyrique* (Gelis et Pelouze).

Le sucre pouvant, comme on le voit, éprouver des modifications très différentes suivant l'état des ferments que l'on emploie, on comprend

qu'il est difficile d'analyser, dans tous les cas, une liqueur sucrée en déterminant la quantité d'alcool qu'elle produit.

Le sucre de canne réduit par l'ébullition tous les sels de cuivre; l'acétate donne un dépôt cristallin de protoxide de cuivre.

L'acide arsénique que l'on fait bouillir avec du sucre présente successivement les colorations rose, pourpre, puis brune.

Le bichlorure de mercure est ramené à l'état de protochlorure. Les sels d'argent et d'or sont également réduits sous l'influence d'une dissolution bouillante de sucre de canne.

Le sucre se combine avec différentes bases.

Le sucrate de baryte a pour formule $BaO,C^{12}H^{11}O^{11}$. Il cristallise et se prépare directement en unissant le sucre à la baryte.

Le sucrate de chaux est représenté par $CaO,C^{12}H^{11}O^{11}$. Il se prépare comme le composé de baryte; il est moins soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Lorsqu'on porte à l'ébullition une dissolution de sucrate de chaux, elle se coagule comme l'albumine : le précipité se redissout à mesure que la liqueur se refroidit. M. Péligot admet que le sucrate de chaux joue un rôle dans la défécation et qu'il facilite la séparation des corps étrangers qui se tiennent en suspension dans la liqueur. Lorsqu'on expose une solution de sucrate de chaux à une basse température, dans un air qui contient de l'acide carbonique, elle se décompose et donne naissance à des cristaux de carbonate de chaux hydraté qui ont pour formule $CaO,CO^2,5HO$ (Pelouze).

Les sucrates terreux peuvent se combiner avec les sucrates métalliques. Nous citerons, comme exemple de ces combinaisons, le sucrate double de cuivre et de chaux, dans lequel les propriétés du cuivre sont dissimulées, et qui, par l'ébullition dans l'eau, laisse déposer du protoxide de cuivre.

Le sucrate de plomb peut se préparer directement en faisant dissoudre de l'oxide de plomb hydraté dans du sucre. Ce composé se dépose par le refroidissement de la liqueur. On obtient encore le sucrate de plomb en versant dans du sucre de l'acétate de plomb ammoniacal. Ce sel a pour formule $(PbO)^2,C^{12}H^{10}O^{10}$. Desséché à 100°, il perd 1 équivalent d'eau et devient $(PbO)^2,C^{12}H^9O^9$ (M. Péligot).

Le sucre se combine avec le sel marin et forme un composé qui a pour formule $NaCl,(C^{12}H^9O^9)^2,3HO$. Cette combinaison, qui a été analysée par M. Péligot, est déliquescente et s'obtient en laissant évaporer spontanément une liqueur qui contient 1 partie de sel et 4 parties de sucre.

Bien que le sucre combiné avec le sel marin soit encore du sucre cristallisable, il n'en est pas moins perdu pour le fabricant, parce que ce produit déliquescent passe dans les mélasses. La présence d'une faible quantité de sel peut entraîner une perte six et sept fois plus grande de sucre; car le sucre produit avec le sel marin un composé dont le poids

est six fois et demie plus grand que le poids du sel engagé dans la combinaison, et retient au moins la moitié de son poids d'eau saturée de sucre. Telle fut la cause principale des pertes considérables éprouvées dans une fabrique établie à Naples, sur le bord de la mer, où les betteraves cultivées dans des terrains salifères contenaient en abondance cette combinaison déliquescente dont on ne pouvait éliminer le sel économiquement (Payen).

Le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque se combinent avec le sucre. M. Barreswil a décrit une combinaison définie de sucre et de sulfate de cuivre.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LE SUCRE.

ACIDE OXALHYDRIQUE, OXISACCHARIQUE OU SACCHARIQUE, ETC.

$C^6H^4O^7,HO$.

Lorsqu'on fait chauffer du sucre avec de l'acide azotique, il se forme un abondant dégagement de vapeurs rutilantes; si l'on arrête l'action de l'acide azotique avant qu'il se produise de l'acide oxalique, on reconnaît que le sucre s'est changé en un acide qui avait d'abord été pris par Schéele pour de l'acide malique et qui a été étudié par MM. Guérin-Varry, Erdmann, Thaulow, Hesse et Heintz, sous les noms d'acide oxalhydrique, oxisaccharique ou saccharique. L'acide oxisaccharique prend naissance dans l'action de l'acide azotique sur un grand nombre de corps neutres, tels que le glucose, l'amidon, la gomme, la cellulose, l'alcool, etc.

D'après M. Heintz, on prépare facilement l'acide oxisaccharique, en traitant 1 partie de sucre de canne par 3 parties d'acide azotique, d'une densité de 1,025; le mélange ne doit pas dépasser 50 p. 100, afin d'éviter la production de l'acide oxalique. On traite la liqueur par du carbonate de potasse; il se produit de l'oxisaccharate acide de potasse peu soluble.

L'acide oxisaccharique est franchement acide; il est très soluble dans l'eau et l'alcool, à peine soluble dans l'éther, et paraît incristallisable. Il ne précipite ni les sels de chaux, ni les sels de baryte, mais il trouble les eaux de chaux et de baryte. La dissolution d'acide oxisaccharique se colore en brun sous l'influence d'un excès d'alcali. Les oxisaccharates neutres sont représentés d'une manière générale par la formule $MO,C^6H^4O^7$. Quelques uns de ces sels cristallisent avec facilité : on peut obtenir de l'oxisaccharate de chaux en cristaux volumineux.

ACTION DE LA CHAUX ET DE LA POTASSE A UNE HAUTE TEMPÉRATURE SUR LE SUCRE.

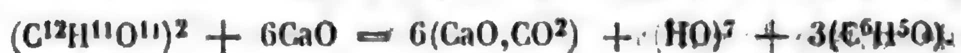
MÉTACÉTONE. C^6H^5O. — ACIDE MÉTACÉTONIQUE. $C^6H^5O^3,HO$.

Lorsqu'on distille dans une cornue de grès un mélange formé de 1 p.

de sucre, et de 8 p. de chaux vive, il passe à la distillation de l'acétone et une substance huileuse insoluble dans l'eau qui a été nommée *métacétone* (Fremy).

La production de l'acétone et de la métacétone, dans la réaction de la chaux sur le sucre, est représentée par les deux formules suivantes :

$$(C^{12}H^{11}O^{11})^2 + 6CaO = 6(CaO,CO^2) + 4HO + \underbrace{3(C^6H^6O^2)}_{\text{Acetone.}}$$



$$(C^{12}H^{11}O^{11})^2 + 6CaO = 6(CaO,CO^2) + (HO)^7 + \underbrace{3(C^6H^5O)}_{\text{Métacétone.}}$$

La métacétone est incolore, d'une odeur aromatique et comme éthérée ; elle est à peine soluble dans l'eau ; elle se dissout dans l'alcool et l'éther ; son point d'ébullition est de 84°.

Sous les influences oxidantes, et principalement par l'action d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, la métacétone se change en acide métacétonique dont on doit la découverte à M. Gottlieb :

$$C^6H^5O + O^2 = \underbrace{C^6H^5O^3}_{\text{Acide métacétonique anhydre.}}$$

M. Gottlieb a reconnu qu'en chauffant un mélange de 3 parties de potasse et de 1 p. de sucre, il se formait de l'acétate, du formiate et du métacétonate de potasse : en traitant le produit de la réaction par de l'acide sulfurique, il se dégage un mélange d'acide acétique, formique et métacétonique ; on décompose l'acide formique au moyen de l'oxide de mercure qui le transforme en acide carbonique ; on sature les deux acides acétique et métacétonique par du carbonate de soude ; il se forme de l'acétate de soude qui cristallise facilement, tandis que le métacétonate reste dans les eaux mères ; ce dernier sel décomposé par l'acide sulfurique donne l'acide métacétonique pur.

L'acide métacétonique se forme encore dans beaucoup de circonstances :

1° En soumettant la glycérine à l'action des ferments ;

2° Par la fermentation de l'acide tartrique ;

3° Par l'action de la potasse sur l'éther cyanhydrique.

Enfin on le retrouve parmi les produits d'oxidation de l'albumine, de la fibrine et de la caséine, et parmi les produits de l'action de l'acide azotique sur l'acide oléique.

L'acide métacétonique est franchement acide ; son odeur est piquante et caractéristique ; il est liquide ; son éther possède une odeur de sucre très marquée.

L'éther métacétonique se change, au contact de l'ammoniaque liquide, en *métacétamide*. La *métacétamide*, par l'action de l'acide phosphorique

anhydre, forme le *métacétonitrile* qui a tous les caractères de l'éther cyanhydrique de l'alcool, comme l'ont constaté MM. Dumas, Malaguti et Leblanc, et MM. Frankland et Kolbe.

FABRICATION DU SUCRE.

La betterave et la canne (*arundo saccharifera*) sont les deux végétaux qui fournissent la presque totalité du sucre cristallisable nécessaire à la consommation.

On se fera une idée de l'importance de la fabrication du sucre à l'inspection des tableaux suivants que nous empruntons au *Traité de chimie* de M. Payen :

Production annuelle.

Bengale, Chine, Siam.	100	millions de kil.
Colonies anglaises	206	—
Colonies espagnoles	135	—
Colonies hollandaises	30	—
Colonies suédoises et danoises .	10	—
Colonies françaises . . . 80 } France . . . . 70 }	150	
Brésil	75	
Louisiane	60	
Russie, Allemagne, Italie . . .	14	
	780	millions de kil.

Consommation du sucre en Europe.

	Millions d'habit.	Millions de kil.	Kil. par tête.
Angleterre.	16,250	162	10
Ecosse.	2,630	26	10
Irlande	8,250	21	2,5
Belgique.	7,200	31,5	7,5
Hollande	2,800	19,1	7
France	36,000	120,0	3,33
Espagne	14,000	43,5	3.12
Suisse.	2,200	6,5	3
Portugal.	3,500	8,11 }	
Danemarck	2,000	5 }	2,5
Pologne et divers	8,000	20 }	
Prusse	15,000	28	1,8
Suède et Norwége. . . .	4.000	6	1,5
Italie	19,000	19	1
Autriche	36,000	32,5	0,9
Russie.	40,000	20	0,5
	210,200	568.21	2.70

Ce dernier tableau démontre que la consommation du sucre doit s'accroître considérablement; car la moyenne par individu, qui dans quelques contrées s'élève à 10 kil., descend au-dessous de 1 kil. dans d'autres pays et ne représente pour la consommation générale dans toute l'Europe que 2$^{kil.}$,7 par individu. Ainsi, la consommation devrait être triplée en France et quadruplée dans toute l'Europe, pour atteindre le taux actuel de la consommation en Angleterre et en Écosse, et ce ne serait pas la limite; car, dans ces dernières contrées, on estime au double la consommation qui pourra résulter de la réduction des droits de 90 fr. à 25 fr.

SUCRE DE BETTERAVE.

Toutes les racines de betteraves contiennent du sucre; mais généralement, et surtout en France, on ne l'extrait que de la *betterave blanche* dite *de Silésie*. C'est celle qui donne le jus le plus pur et le plus dense, et qui se travaille le plus facilement. La densité de ce jus est ordinairement de 6° à 7°.

La *betterave à jus rouge* n'est pas employée à cause de sa coloration.

La *betterave de disette* est énorme, mais son jus est très aqueux et d'un travail difficile.

La culture de cette plante exige une terre ameublie par des labours et des hersages réitérés : cette culture ne doit pas suivre immédiatement une fumure abondante; pour avoir procédé ainsi en 1812, à Versailles et à Rambouillet, les cristallisoirs contenaient des quantités considérables d'azotate de potasse, de soude et d'ammoniaque, qui rendaient l'extraction du sucre très difficile. Des irrigations trop abondantes qui submergeraient le collet de la betterave, pourraient amener la pourriture de cette plante. Un hectare de terre produit environ 40,000 kil. de racines.

Nous donnerons ici le prix de revient de la betterave pour 1 hectare de bonne terre :

Loyers, impôts, intérêts.	115
Engrais	130
Deux labours, deux hersages. . .	86
Ensemencement.	18
Sarclage et binage.	35
Arrachage et transport	36
	420 fr.

Ce qui met à environ 9 fr. 50 c. le prix de revient de 1,000 kil. de betterave. Toutefois ce prix est en général plus élevé que celui qui vient d'être indiqué.

La betterave récoltée exige de grands soins pour sa conservation : elle est très impressionnable aux froissements qu'elle a pu éprouver pendant

la récolte, et une altération partielle ne tarde pas à gagner la masse en y causant les plus grands préjudices. Les meilleurs moyens de conservation sont des fosses (*silos*) recouvertes de terre, disposées de manière à faciliter l'écoulement des eaux, ou des magasins couverts : dans l'un et l'autre cas, il faut ménager des moyens d'aérage, pour prévenir toute disposition à la fermentation.

M. Schuzenbach a proposé de conserver la betterave en la desséchant. Ce procédé ne paraît être applicable que dans quelques pays où la température est encore assez élevée, à l'époque de la récolte, pour que la betterave puisse être desséchée par sa seule exposition au soleil. Jusqu'à présent il ne paraît pas que ce mode de conservation ait été employé avec succès. Indépendamment de la difficulté que l'on éprouve à lessiver les tranches de betteraves sèches qui se gonflent beaucoup par l'action de l'eau, la fermentation lactique doit se manifester fréquemment dans les masses mal desséchées ou qui ont attiré l'humidité de l'air.

Si l'on coupe la betterave par un plan perpendiculaire à son axe, on remarque qu'elle est formée de zones concentriques : à l'extérieur, on rencontre d'abord le tissu épidermique formé de quatre ou six couches de cellules, et composé, comme dans toutes les plantes, de cellulose agrégée fortement, injectée de silice et de substance azotée. Immédiatement au-dessous vient le tissu herbacé qui le premier se colore en vert au contact de la lumière, et renferme, outre la substance colorante, une huile essentielle et plusieurs principes propres de la betterave : enfin, on voit des couches d'un tissu cellulaire et vasculaire alternant jusqu'au centre.

Le tissu cellulaire particulier, à petites cellules cylindroïdes, entourant les vaisseaux, forme les zones les plus blanches : c'est le plus volumineux dans les bonnes variétés et celui qui contient la plus grande quantité de sucre (Payen).

La betterave bien saine ne paraît contenir que du sucre cristallisable (MM. Pelouze et Péligot). Toutefois les analyses de MM. Braconnot et Dubrunfaut semblent démontrer que la betterave peut contenir dans certains cas de petites quantités de sucre incristallisable. Les soins du fabricant doivent tendre à obtenir la plus grande partie du sucre cristallisable de la betterave, qui s'élève à environ 10 p. 100. La perte qu'il éprouve est due à l'altération du sucre pendant l'évaporation du jus.

D'après M. Braconnot, la betterave contient, outre le sucre, de l'albumine, de la pectine, de l'acide pectique, une matière mucilagineuse, du ligneux, du phosphate de magnésie, de l'oxalate de potasse, du malate de potasse, du phosphate de chaux, de l'oxalate de chaux, des acides gras, du chlorure de potassium, du sulfate de potasse, de l'azotate de potasse, du peroxide de fer, une matière animale soluble, une matière colorante, des sels ammoniacaux.

MM. Barreswil et Michelot ont trouvé que les betteraves mûres contenaient, sous le même poids, beaucoup plus de sucre que les betteraves dont la croissance n'était pas encore finie.

Une betterave de bonne qualité contient de 10 à 12 p. 100 de sucre; on n'en retire en grand que 4 à 5 p. 100, et rarement 5 1/2. On voit donc que cette fabrication peut recevoir encore d'importantes améliorations.

Pour déterminer la proportion de sucre contenue dans une betterave, M. Péligot dessèche la pulpe et la traite par de l'alcool à 83 centièmes. L'alcool dissout complétement le sucre. Cet alcool est placé sous une cloche dont l'atmosphère est desséchée par la chaux; l'alcool devient anhydre et détermine bientôt la précipitation du sucre dont on peut apprécier la proportion.

Nous donnerons ici la composition chimique de la betterave, d'après M. Payen :

Eau		83,5
Sucre		10,5
Cellulose		0,8
Albumine, caséine et autres matières neutres azotées	1,5	5,2
Acide malique, substance gommeuse; matières azotées; matières grasses, aromatiques et colorantes; huile essentielle, chlorophylle, malamide; oxalate et phosphate de chaux; phosphate de magnésie; chlorhydrate d'ammoniaque; silicate, azotate, sulfate et oxalate de potasse; oxalate de soude; chlorure de sodium et de potassium; pectates et pectinates de chaux, de potasse et de soude; soufre, silice, oxide de fer, etc.	3,7	
		100,0

Les betteraves retirées des silos ou des magasins sont privées de leur collet et de leurs spongioles; on les passe ensuite au *débourbeur*, qui est formé de douves espacées de 3 à 4 centim., plongeant en partie dans une cuve remplie d'eau. Le cylindre est incliné de manière que, par le mouvement de rotation qu'on lui communique, les betteraves puissent le parcourir en entier en abandonnant la terre dont elles sont imprégnées.

Les betteraves nettoyées sont soumises au râpage au moyen d'une râpe ou cylindre armé de scies. La pulpe qui en résulte est soumise à l'action des presses hydrauliques; après avoir été pressée, elle contient encore 15 à 20 p. 100 de jus. Comme le jus de betterave fermente facilement, le pressage doit être fait avec autant de rapidité que possible.

L'extraction du jus par un lavage méthodique a été souvent essayée et n'a pas donné de bons résultats. Ce procédé a l'inconvénient grave d'in-

troduire dans le jus une nouvelle quantité d'eau et de rendre par conséquent l'évaporation du jus plus longue.

Le traitement du jus comprend six opérations différentes, qui sont : la *défécation*, — *première filtration sur le noir en grains*, — *première évaporation*, — *deuxième filtration sur le noir*, — *cuite*, — *cristallisation* (pl. 44).

La défécation a pour but d'enlever les acides, l'albumine et la matière visqueuse, qui empêchent la cristallisation et altèrent le sucre.

Les chaudières à déféquer sont formées par une partie cylindrique terminée par une portion de sphère ; elles ont un double fond en cuivre dans lequel on fait arriver de la vapeur à haute pression.

Le jus est amené rapidement à la température de 60°. On y ajoute alors environ 50 gr. de chaux par hectolitre de jus; la chaux doit être éteinte et mise en bouillie ; on porte la liqueur à l'ébullition ; il se forme une écume qui se rassemble sous forme d'un chapeau plus ou moins consistant à la surface du liquide : une autre partie du précipité gagne le fond du liquide. La chaux, en réagissant sur les sels ammoniacaux, dégage de l'ammoniaque. On laisse déposer la liqueur et on la jette sur des filtres à noir : cette opération se fait toujours sur un *filtre Dumont*, ou filtre au noir en grains, qui se compose d'une boîte en cuivre, portant un faux fond percé de trous ; on met sur ce faux fond une toile humide et l'on remplit le filtre de noir en grains bien tassé; on place dessus une toile recouverte d'une plaque percée. Ce filtre a rendu d'immenses services à la fabrication du sucre de betterave. Le jus, en passant sur le filtre Dumont, se décolore et se clarifie. Depuis quelques années, on a remplacé les boîtes en cuivre par des boîtes en fonte qui contiennent jusqu'à 40 hectolitres de jus. On soumet le jus filtré et décoloré à une première évaporation. Cette opération se faisait autrefois à feu nu. On altérait, dans ce cas, une grande proportion de sucre. On a fait pendant longtemps l'évaporation avec de la vapeur non comprimée; l'évaporation par conséquent était lente et le sucre se transformait en grande partie en glucose : on emploie maintenant la vapeur à haute pression. L'évaporation se fait ordinairement à l'air libre : dans quelques cas, on fait intervenir l'action du vide pour hâter l'évaporation.

Lorsque le jus est évaporé, on le fait passer une seconde fois sur le filtre Dumont pour le décolorer de nouveau et le débarrasser des matières qui se sont déposées pendant l'évaporation, et on procède à la seconde évaporation ou à la *cuite*.

La cuite s'exécute à l'air libre, ou mieux au moyen du vide qui est produit par une pompe aspirante ou par la condensation de la vapeur qui traverse des cylindres réfrigérants. Ces cylindres sont rafraîchis ordinairement avec du jus qui s'échauffe ainsi et éprouve une première évaporation (pl. 45).

On filtre alors une première fois sur les filtres Taylor, qui ont pour but de séparer les matières qui sont en suspension dans le liquide. Ces filtres sont formés par de grands sacs de 50 centim. de largeur sur 1 mètre de longueur. Ils sont enfermés dans un fourreau en toile, de 18 centimètres de largeur, qui fait plisser le sac.

On passe ensuite la liqueur sur les filtres Dumont pour la décolorer, et l'on procède à la *cuite*, qui ne doit jamais se faire à feu nu. Les appareils à cuire dans le vide ont toujours la préférence. La cuite se fait entre 112 et 115°, et le sirop cuit doit marquer 43° à l'aréomètre de Baumé.

On s'assure de la cuite en prenant sur une écumoire une goutte de sirop, en la comprimant entre le pouce et l'index et en écartant vivement les deux doigts; le sirop refroidi forme une espèce de filet : on juge du point de cuisson à la longueur de ce filet et au crochet qu'il forme au point où il se rompt. Ces caractères, appelés *preuve au filet*, indiquent que la cuisson est à son terme. On reconnaît plus généralement le degré de la cuite en soufflant vivement sur une écumoire qu'on vient de plonger dans le sirop : si le sirop est suffisamment cuit, l'air froid en détache un grand nombre de bulles persistantes qui se concrètent sous forme de plumes; de là l'expression de *preuve au soufflé*, *preuve à la plume*.

Lorsque le sirop est cuit, on le verse dans une chaudière appelée *rafraîchissoir*, où la cristallisation se manifeste, avec l'abaissement de la température, par une croûte qui apparaît à la surface du sirop; on la brise pour la répartir dans tout le liquide et déterminer une cristallisation générale et uniforme.

Lorsque le sirop a perdu sa transparence par suite de la formation des cristaux, on le verse dans de grands moules coniques en terre ou en tôle galvanisée, ou dans des vases rectangulaires d'une grande capacité.

Après plusieurs jours, lorsque la cristallisation est opérée, on pose la forme sur un pot ou mieux au-dessus de rigoles métalliques; on enlève le tampon pour laisser égoutter le sirop qui n'a pas cristallisé, et, lorsque l'écoulement a cessé, on enlève le sucre pour le livrer au raffineur sous le nom de *sucre brut*.

Le sirop écoulé contient encore du sucre cristallisable; mais l'évaporation qu'il doit subir demande les plus grandes précautions. Le sirop épuisé autant que possible par plusieurs recuites et cristallisations successives, ramené à la densité de 35°, est livré sous le nom de *mélasse* aux distillateurs.

Lorsqu'on veut obtenir un sucre d'une plus grande blancheur, on lui fait subir, avant de le livrer aux raffineries, l'opération du *clairçage*, qui consiste à laver le sucre avec des sirops assez denses pour ne dissoudre que les corps étrangers, sans toucher au sucre même d'une manière sensible.

On divise la base du pain de sucre en la grattant, on l'arrose avec de

la *claircé*, c'est-à-dire avec du sirop marquant 33°. On réitère cette opération suivant le degré de blancheur qu'on veut obtenir, et après le temps suffisant pour l'égouttage, on obtient un sucre plus blanc et plus sec que toute espèce de sucre brut.

Divers moyens ont été tentés pour débarrasser le sucre de betterave, après sa défécation, de la chaux qu'il contient. On a successivement essayé l'alun, le sulfate d'alumine, l'oxalate d'alumine, l'acide pectique, les acides stéarique et oléique, et plusieurs autres réactifs dont les combinaisons avec la chaux sont insolubles. Tous ces procédés ont été abandonnés : il n'est pas d'ailleurs démontré que la chaux, dans les conditions habituelles de la fabrication, soit une cause d'altération du sucre. On a tout lieu de croire, au contraire, qu'elle prévient des causes de destruction du sucre en saturant les acides qui pourraient se former dans le cours du travail. Une dissolution de sucrate de chaux abandonnée à elle-même pendant dix ans, a donné à M. Kuhlmann un sucre blanc, très dur, et d'une cuite facile.

D'un autre côté, les diverses matières qu'on a proposé de substituer au noir animal pour décolorer le sucre, n'ont pas donné de bons résultats, de sorte que le sucre de betterave, avant d'être livré aux raffineries, ne subit aujourd'hui, partout ou presque partout, que l'action de la chaux et celle du noir animal.

FABRICATION DU SUCRE DE CANNE.

La canne de la Martinique est formée de :

Eau	=	72,1,
Sucre	=	18,0,
Ligneux	=	9,9.

La canne contient donc 10 p. 100 de ligneux et 90 p. 100 de jus.

D'après les nouvelles recherches de M. Casaseca, la canne créole de Cuba contient :

Sucre et autres matières solubles	=	16,2,
Eau	=	77,8,
Ligneux,	=	6,0.
		100,0.

Suivant le même chimiste, il existe toujours dans la canne propre à être passée au moulin, un rapport constant entre le ligneux et le sucre, et le seul corps variable est l'eau ; d'où l'on peut conclure que, dans une quantité donnée de canne parfaitement sèche, il y a une proportion de sucre invariable. Cette observation importante ne s'applique qu'à la même espèce de canne à sucre.

Les procédés d'extraction sont très défectueux, et ne donnent environ que la moitié du sucre contenu dans la canne.

Cette perte énorme tient à trois causes : 1° à l'insuffisance des procédés de pressage au moyen desquels on n'extrait souvent que la moitié du jus de la canne ; 2° à la lenteur des opérations qui permet aux fermentations visqueuse et acide de se produire dans le jus ; 3° au mauvais emploi des mélasses qui ne sont jamais recuites et qui retiennent beaucoup de sucre.

Pour extraire le jus de la canne, on faisait passer successivement les cannes entre des cylindres verticaux (pl. 47). Aux cylindres verticaux on a substitué des cylindres horizontaux placés dans un bâti très solide en fonte avec armature de fer forgé, qui pressent plus énergiquement et qui ont porté de 50 à 55, puis à 60 et même à 65 kilogrammes, la quantité de jus extraite de 100 kilogrammes de canne.

On pourrait, suivant M. Payen, augmenter le rendement en jus dans la fabrication du sucre de canne, en employant des moulins à 5 cylindres : Les cannes seraient alors soumises à quatre pressions successives ; on extrairait en outre une portion du jus par endosmose, en injectant de la vapeur mêlée de gouttelettes d'eau sur les cannes avant qu'elles parvinssent à la dernière paire de cylindres. Ces dispositions ont été appliquées par M. Nilus, puis par MM. Derosne et Cail, et elles ont produit les effets attendus ; mais la complication un peu plus grande des presses semble devoir y faire renoncer.

Le jus ou *vesou* ainsi obtenu est dirigé successivement dans une série de cinq chaudières appelées *équipages* ; ces chaudières sont chauffées avec les cannes exprimées et sèches. (*Bagasse.*) La plus grande chaudière est destinée à la défécation qui s'opère avec une très petite proportion de chaux éteinte que l'on délaye dans le vesou. La température du vesou est portée à 45° ou 50° qu'on soutient jusqu'au moment où le liquide est prêt à entrer en ébullition ; on le voit alors s'éclaircir ; il se forme à sa surface une écume ferme, épaisse, à travers laquelle apparaît le jus clarifié ; on enlève avec une large écumoire l'écume qui se forme à partir de ce moment jusqu'à ce que le vesou soit près d'entrer en ébullition. Le suc déféqué est transporté à bras dans les trois chaudières qui suivent, où il est évaporé jusqu'à ce qu'il ait atteint la densité de 30°.

Ce mode de traitement est défectueux. Il se passe d'abord plusieurs heures entre l'extraction du jus et sa défécation ; la température des colonies étant assez élevée, on ne peut éviter la fermentation qui détruit déjà une certaine quantité de sucre ; de plus, le transvasement du sucre à bras occasionne une grande perte de temps. Le mode d'enlever les écumes est encore défectueux ; car avec elles on enlève une portion de jus ; enfin cette longue ébullition à feu nu, dans trois chaudières, altère nécessairement le sucre. On a évité dans plusieurs habitations ces inconvénients.

en remplaçant les anciens équipages par des chaudières à bascules posées en gradins, chauffées par un seul foyer placé sous la chaudière de cuite, et dont la flamme passe successivement sous les quatre autres chaudières.

Le sirop à 30° vient se rendre enfin dans la *batterie* (c'est le nom donné à la dernière chaudière) : là on le cuit à la plume, puis on le reçoit dans des *bacs* ou cristallisoirs, percés de trous bouchés avec des chevilles : on brise la croûte cristalline qui se forme pour la répartir également dans la masse, et lorsque les cristallisoirs sont refroidis, on débouche les trous pour donner issue au sirop ; après un égouttage suffisant, on retire le sucre des bacs, on l'expose pendant quelque temps à l'air pour le sécher et on l'enferme dans des tonneaux pour l'expédier en Europe.

L'application du vide à l'évaporation du jus de la canne est venue apporter d'heureuses améliorations à la fabrication du sucre ; mais lorsque les colons, ainsi que quelques uns commencent à le faire, auront appliqué à l'extraction du sucre de canne les perfectionnements que nous venons d'indiquer et qui sont adoptés par la fabrication indigène, ils feront certainement à la fabrication du sucre en Europe une concurrence qu'elle ne pourra supporter qu'en redoublant de zèle, d'habileté, et qu'en apportant, dans la culture de la betterave et dans les procédés de fabrication, cette intelligence qui l'a fait triompher jusqu'à présent des obstacles qu'elle avait d'abord rencontrés.

Les résidus de la fabrication du sucre de canne sont utilisés de différentes manières. Les écumes servent d'engrais, la bagasse est employée comme combustible, et la mélasse fermentée et distillée donne du *rhum*, du *tafia*, de l'*alcool* ou les liqueurs sucrées ou aromatisées dites *liqueurs des îles*.

Sucre d'érable. On retire dans quelques provinces des Etats-Unis du sucre cristallisable de l'érable à sucre (*acer saccharinum*) au moyen de trous pratiqués dans l'arbre ; des petits tuyaux en sureau placés dans ces trous amènent la sève sucrée dans des baquets qu'on verse dans les chaudières élevées sur place pour concentrer la sève. On ne s'occupe pas du raffinage de ce sucre qui est consommé dans le pays même, à l'état de sucre brut : ce sucre est agréable et ne diffère pas du bon sucre de canne brut.

RAFFINAGE DU SUCRE.

Le sucre provenant de la canne ou de la betterave, ne peut pas être, en général, versé de suite dans la circulation : il faut le raffiner, c'est-à-dire le débarrasser des matières étrangères qu'il contient et dont le poids s'élève, en général, y compris l'humidité, à 10 ou 15 p. 100 du poids du sucre. Ces matières étrangères sont : de l'eau, du sable, de la terre,

des débris organiques, des matières colorantes et odorantes, du sucre incristallisable et quelques sels à bases de chaux, de potasse, de soude, de magnésie et d'ammoniaque. L'eau forme toutefois la plus grande partie des corps étrangers au sucre brut; et il est rare que le poids de toutes les autres substances réunies s'élève au delà de 3 à 4 centièmes. La composition des mélasses donne l'indication des matières contenues dans les sucres bruts ou *cassonade* de canne. Les mélasses de betterave, quoique d'une saveur moins agréable que celles de canne, présentent à peu près la même composition.

D'après M. Payen, 12 kil. de *mélasse de canne* contiennent :

Sucre	7,561
Acétate de potasse	0,209,30
Chlorure de potassium.	0,114,60
Sulfate de potasse	0,085,50
Matières mucilagineuses	0,076,30
Phosphate de chaux	0,052
Substances azotées.	0,050
Silice	0,023,90
Acétate de chaux	0,016,20
Phosphate de cuivre.	0,000,20
Eau.	1,800
Glucose et sucre incristallisable.	1,561

La première opération du raffinage est la *fonte du sucre*, c'est-à-dire sa dissolution : elle se fait dans une grande chaudière chauffée à la vapeur libre; on clarifie ensuite le sirop en y ajoutant 3 à 4 p. 100 de noir fin et une petite quantité de matière albumineuse (sang, blanc d'œuf); la liqueur est portée à l'ébullition au moyen de tuyaux dans lesquels circule de la vapeur; l'albumine, en se coagulant, rassemble le noir et clarifie complétement le sirop (pl. 46).

Le sirop décoloré est dirigé dans des chaudières à vapeur munies d'appareils à produire le vide, pour y être évaporé le plus promptement possible; de ces chaudières, il est porté dans des cristallisoirs métalliques.

Lorsque les cristaux commencent à se former, on les détache des parois des cristallisoirs avec un grand *mouveron* en bois, sans les briser : on recommence trois fois cette opération, puis on procède au remplissage des formes qui sont placées dans une pièce à la température de 25 à 30°. Le sirop ne tarde pas à se recouvrir d'une croûte cristallisée qu'on brise à plusieurs reprises au moyen d'un instrument en bois.

Au bout de quinze ou vingt heures de repos, les formes sont transportées dans une autre pièce où elles doivent s'égoutter, après avoir été placées sur un faux plancher troué sur lequel sont établies des rigoles doublées de zinc qui reçoivent le sirop de toutes les formes pour le conduire dans un réservoir commun.

Lorsque l'*égouttage* est terminé, ce qu'on reconnait en *lochant* les pains, c'est-à-dire en frappant la base de la forme contre un corps dur pour en faire sortir le pain qu'on reçoit dans la main, on procède au premier *terrage*.

Le *terrage* est fondé sur le même principe que la purification du salpêtre au moyen d'une eau saturée d'azotate de potasse pur. Il consiste à traiter le sucre encore impur par un sirop de sucre pur dans un état de concentration tel, qu'il ne puisse plus dissoudre de sucre et qu'il exerce exclusivement son action sur les matières étrangères contenues dans le sucre brut. Le terrage ne diffère donc du clairçage que par une disposition particulière des vases dans lesquels ces deux opérations sont exécutées.

Dans le terrage, le sucre en forme est recouvert d'une couche d'argile délayée dans l'eau, de l'épaisseur d'environ un centimètre. Cette argile abandonne peu à peu l'eau qu'elle contenait; celle-ci dissout la couche de sucre en poudre placée sur la *vergeoise*. Le sirop qui en résulte parcourt toute la masse en entraînant la mélasse qui colorait le sucre brut. Un seul terrage ne suffit pas pour blanchir le sucre brut de betterave : on est obligé de terrer jusqu'à trois ou quatre fois. On juge que la purification est terminée lorsque l'argile à peu près desséchée peut s'enlever d'une seule pièce.

Le premier terrage dure environ dix jours; on l'exécute dans une pièce non chauffée. Le second terrage dure sept ou huit jours. Ces deux terrages suffisent lorsque les opérations du raffinage ont été exécutées avec soin. On doit avoir la précaution de n'employer dans le terrage que les argiles non calcaires et qui ne retiennent ni sulfure ni sulfate de fer. Après quelques jours de conservation dans les formes et d'exposition à l'air, les pains sont transportés dans une étuve où s'opère leur complète dessiccation. Quant aux sirops provenant de ces différentes opérations, on leur fait subir de nouvelles cuissons qui donnent des sucres de deuxième qualité appelés *lumps*, *bâtardes*, *vergeoises*.

Dans un assez grand nombre d'usines, le sucre brut, avant d'être livré au raffinage, est soumis à l'opération du *clairçage*, qui consiste à le laver directement avec une *clairce*, c'est-à-dire avec du sirop marquant 33° à l'aréomètre. Ce clairçage se fait ordinairement dans des caisses rectangulaires, dont le fond est garni d'un tissu métallique et dans lesquelles le sucre en poudre ou en petits cristaux reçoit de la clairce de plus en plus blanche. Il est ainsi amené à un état de décoloration et de pureté qui permet de préparer immédiatement des pains de sucre bien blancs, en refondant les produits et les filtrant sur du gros noir avant la nouvelle cuisson.

L'opération du clairçage, telle qu'elle vient d'être indiquée, a été remplacée, à Famars, dans la fabrique de MM. Harpignies et Blanquet,

par un procédé extrêmement ingénieux qu'on peut considérer comme le plus beau perfectionnement dont la fabrication du sucre ait été depuis longtemps l'objet. Ce procédé consiste à utiliser la force centrifuge pour l'expulsion des sirops et des claires avec lesquels les sucres sont mêlés. Il permet de remplacer le clairçage et le raffinage ordinaire du sucre, qui dure environ un mois, par une opération qui n'exige que quelques minutes.

L'appareil dans lequel la force centrifuge est utilisée pour purifier le sucre, est analogue à celui connu sous le nom d'*hydro-extracteur*, et qui est en usage dans les blanchisseries pour commencer la dessiccation des toiles. Lorsqu'on introduit dans cet appareil, dont les parois latérales sont formées d'un tissu métallique très solide, du sucre brut mis en pate liquide avec de la claire à une température de 60°, la masse pâteuse, soumise aux effets d'une rotation excessivement rapide, s'élève contre les parois latérales du cylindre, et laisse échapper à travers le tissu métallique la partie liquide dont l'écoulement est convenablement ménagé.

Dès que le sucre est ainsi purifié, sans arrêter le mouvement de l'appareil, on verse dans le fond du tambour de la claire nouvelle plus blanche que la première, et bientôt cette claire pénètre uniformément à travers le sucre. Enfin une nouvelle addition de claire bien blanche sert à laver le sucre de la même manière. Les claires expulsées sont réunies et rentrent dans le cours de la fabrication du sucre.

Sucre royal. On donne le nom de sucre royal à du sucre parfaitement blanc, et en cristaux brillants, qu'on obtient en soumettant à une nouvelle clarification au blanc d'œuf, au noir et à deux terrages, des pains de sucre qui sont déjà d'une belle qualité.

Sucre tapé. Pour obtenir le sucre tapé, on remplit de lumps terrés en poudre, et légèrement humides, des formes en bronze dans lesquelles le sucre se tasse au moyen de trois chutes réitérées sur la tête arrondie de cette forme : le pain a pris alors assez de corps pour être loché et étuvé.

Il est évident que le sucre tapé est loin d'avoir la qualité du sucre en pain raffiné. Pour l'obtenir, on emploie en effet du sucre de deuxième qualité ; il donne des dissolutions sensiblement colorées : aussi il a dans le commerce une valeur moindre que le sucre en pain raffiné.

Sucre candi. C'est avec du sirop de différentes nuances qu'on obtient les trois espèces de sucre candi, blanc, blond et brun, qu'on livre à la consommation ; le sirop pour le premier sucre doit avoir la preuve de la grande plume ; pour le second celle de la plume, et pour le troisième il doit être cuit au petit soufflé seulement.

Amenés à ce point de cuisson, les sirops sont versés dans des vases en cuivre de la contenance de 10 à 12 litres, en forme de cône ou de pyramide équilatérale, tronquée ; on a tendu dans les vases des fils destinés

à recevoir des cristaux qui s'y attachent et qui forment des filets qu'on préfère assez généralement aux cristaux des parois. Ces vases placés d'avance dans une étuve où on les emplit, y sont soumis pendant huit jours à une température de 75° qui détermine l'évaporation du sirop et par suite la formation des cristaux. On retire les cristallisoirs, on brise un des coins de la croûte cristalline qui les recouvre; on décante l'eau-mère; on met les cristaux à égoutter; on plonge pendant quelques instants les vases dans l'eau bouillante, et par un léger choc on détache le sucre candi qui présente la forme du vase où il a cristallisé. Ce sucre est ensuite desséché à l'étuve pendant vingt-quatre heures.

Les sirops provenant de l'égouttage peuvent subir une nouvelle cuite et former encore du candi, lorsqu'ils ne sont pas trop colorés, comme ceux du candi brun; si les sirops sont trop colorés, on les *sable*, c'est-à-dire qu'on rapproche les sirops jusqu'au point où le sucre peut avoir perdu la presque totalité de son eau de cristallisation : on retire alors le vase du feu; on agite vivement avec une spatule de bois, et on obtient ainsi un sucre sablé brun qu'on emploie dans la fabrication du chocolat commun.

Sucre d'orge, sucre de pomme. On vend dans le commerce, sous les noms de *sucre d'orge, sucre de pomme*, du sucre dans lequel depuis longtems on ne fait plus entrer ni orge, ni pomme; ce sucre, nouvellement préparé, est légèrement brun et transparent; après quelques jours de préparation, il *tourne* et il devient opaque.

On prépare le sucre d'orge en amenant le sirop au *cassé*, qui est un degré de cuisson supérieur à la plume. On détermine le degré de cette cuisson en plongeant le doigt dans l'eau, le portant ensuite dans le sirop et le remettant avec une grande promptitude dans l'eau froide; si le sucre a atteint son point de cuisson, il doit facilement se détacher du doigt, se casser et se briser sous la dent. On le verse alors sur une pierre à bords légèrement huilés, et lorsqu'il peut être manié avec la main, on le pétrit légèrement pour éviter la cristallisation; on le coupe par morceaux qu'on roule à la main entre des châssis, placés sur une pierre, qui conservent aux bâtons une dimension uniforme.

Le sucre qu'on vend sous le nom de sucre de pomme est préparé avec du sucre plus blanc que celui qui sert à la préparation du sucre d'orge.

EMPLOI DES MÉLASSES.

Les mélasses sont, en général, soumises à la fermentation et servent à préparer de l'alcool : 2,500 kilogr. de mélasse peuvent fournir 1,200 litres d'alcool à 93°. Les mélasses des colonies contiennent en général 45 p. 100 de sucre de canne et 22 p. 100 de glucose.

Pour faire fermenter les mélasses, on commence par les étendre de dix

fois leur poids d'eau; on les sature par l'acide sulfurique ; on élève la température du liquide à 25°, puis on y ajoute de la levûre de bière.

On tire souvent parti du résidu salin que laissent les mélasses. M. Dubrunfaut a reconnu, en effet, que 100 kilogr. de mélasse laissent 12 kilog. de résidu riche en alcalis. Ce résidu est formé de 11 de sulfate de potasse, 17 de chlorure de potassium, 45 de carbonate de potasse, 34 de carbonate de soude.

ANALYSE DES SUCRES.

Procédé de M. Barreswil.

M. Barreswil emploie dans l'essai des sucres un procédé qui repose sur deux faits bien connus dans la science ; l'un, observé par M. Becquerel, est la réduction à l'état de protoxide du bi-oxide de cuivre en dissolution dans la potasse à l'aide d'une matière organique, réduction qui s'opère sous l'influence du glucose, tandis qu'elle ne s'opère pas sous l'influence du sucre de canne ; l'autre fait est la conversion du sucre de canne en glucose par l'action des acides minéraux.

M. Barreswil prépare une dissolution alcaline de cuivre à l'aide de l'acide tartrique; c'est avec cette liqueur normale qu'il compare les deux sucres et qu'il peut déterminer la quantité de sucre existant dans une dissolution.

Pour reconnaître les deux espèces de sucre ou pour constater dans le sucre de canne la présence du glucose, on introduit dans deux éprouvettes contenant du liquide d'épreuve, quelques gouttes de la liqueur à essayer et un peu d'eau; on chauffe, et si la liqueur renferme une petite quantité de glucose, on voit apparaître un nuage jaune de protoxide de cuivre; mais il se forme une quantité assez considérable d'oxidule de cuivre rouge si le glucose est abondant.

On peut ainsi reconnaître la présence du sucre de raisin en opérant sur 2 à 3 cc. d'une liqueur renfermant par litre le jus d'un grain de raisin.

Il est facile de constater la présence du sucre dans l'urine des diabétiques à l'aide de ce réactif. Toutefois il est bon d'observer que l'acide urique ayant la propriété de réduire l'oxide de cuivre comme le sucre de diabètes, il est utile d'éliminer l'acide urique à l'aide de l'acétate de plomb basique dont on enlève l'excès par l'acide sulfurique ou un sulfate soluble.

La quantité d'oxide de cuivre réduit étant proportionnelle à la quantité de glucose, on comprend qu'il soit possible de déterminer la proportion de sucre de canne renfermée dans un jus sucré; il suffit pour cela de rendre celui-ci apte à réagir sur la solution de cuivre; on y arrive en ajoutant à la dissolution sucrée de l'acide chlorhydrique (1/40 du volume environ), et l'on fait bouillir pendant 1 ou 2 minutes la dissolution.

L'opération se fait comme un essai alcalimétrique; on verse la liqueur d'épreuve dans une capsule (50 c. c.), on porte à une température voisine de l'ébullition, puis à l'aide d'une burette, on ajoute le liquide sucré modifié par un acide. Lorsqu'une goutte de liquide sucré, tombée dans la liqueur d'épreuve, ne fait plus apparaître de précipité, l'opération est terminée.

Le titre de la liqueur d'épreuve est déterminé par une opération préalable à l'aide d'une solution de sucre pur (10 gr. pour un litre) modifié par un acide. Le mélange de deux sucres nécessite deux opérations; dans la première, on détermine la quantité de glucose contenue dans le sucre en nature; dans la seconde, on opère sur le sucre modifié par un acide. Le sucre passe à l'état de glucose, qui vient s'ajouter à celui qui existe déjà dans la liqueur. En retranchant le premier résultat du second, on détermine la proportion de sucre de canne. Pour préparer la liqueur saccharimétrique, on prend : 50 gr. de crême de tartre pulvérisée, on ajoute 1/3 de litre d'eau et 40 gr. de carbonate de soude, on fait dissoudre et on porte à l'ébullition; dans ce mélange, on introduit 30 gr. de sulfate de cuivre cristallisé et pulvérisé, on porte à l'ébullition, on laisse refroidir et on met en dernier lieu 40 gr. de potasse à la chaux dissoute dans 1/4 de litre d'eau; on ajoute de l'eau de manière à faire environ 1 litre et l'on fait bouillir de nouveau. Cette liqueur se conserve très bien dans un endroit obscur; on peut la renfermer dans un flacon violet; elle est du reste très peu altérable à l'air.

Procédé de M. Payen.

M. Payen a proposé un mode d'analyse des sucres applicable seulement aux sucres solides; ce procédé est fondé sur la propriété que possède l'alcool saturé de sucre de ne plus dissoudre de sucre pur, si on n'élève pas la température, mais de dissoudre facilement la mélasse.

On prend un échantillon moyen du sucre à essayer: on le divise légèrement dans un mortier pour rompre les agglomérations sans briser les cristaux; on en pèse 10 grammes que l'on introduit dans un tube de 15 millimètres environ de diamètre et de 30 centimètres de longueur; on ajoute environ 10 centimètres cubes d'alcool anhydre pour enlever les 3 à 5 centièmes d'eau que contiennent les sucres bruts; on agite, on laisse déposer et on décante; on verse ensuite dans le tube environ 50 centimètres cubes de la liqueur d'épreuve qui se prépare de la manière suivante : à un litre d'alcool à 85°, on ajoute 50 centimètres cubes d'acide acétique à 7 ou 8°, puis on fait dissoudre dans la liqueur 50 grammes de sucre blanc, sec et pulvérisé. Cette quantité est celle qui sature la liqueur à la température de 15°; mais afin qu'elle reste saturée dans les changements de température, on suspend, dans toute la hauteur du vase qui la renferme, un double chapelet de cristaux de sucre candi blanc. La liqueur

ainsi saturée peut dissoudre le sucre incristallisable et la mélasse, décomposer et dissoudre le sucrate de chaux; mais elle ne dissout plus le sucre cristallisable, puisqu'elle en est saturée.

Après avoir ajouté 50 centimètres cubes de la liqueur d'épreuve dans le tube, on agite, on laisse reposer, et dès que le liquide est clair, on le décante; on ajoute une nouvelle quantité de liqueur d'épreuve égale à la première, on agite, on laisse reposer et on décante encore. Deux ou trois lavages suffisent ordinairement pour épurer le sucre cristallisé; on fait un dernier lavage avec de l'alcool à 96° pour enlever tout le liquide saturé de sucre interposé entre les cristaux. On recueille alors le sucre sur un filtre, on le dessèche et on le pèse. La différence entre le poids primitif de l'échantillon et le dernier poids obtenu indique l'eau et les substances solubles étrangères qui accompagnaient le sucre brut.

Procédé de M. Péligot.

M. Péligot emploie un procédé saccharimétrique qui est fondé, d'une part, sur l'action essentiellement différente que les alcalis exercent sur le sucre ordinaire (de canne ou de betterave) et le glucose (sucre d'amidon, de raisin, de fruit, de diabètes), et de l'autre sur la décomposition du sucrate de chaux par l'acide sulfurique.

L'alcali dont il se sert est la chaux qui forme, comme on le sait, avec le sucre, un composé ayant pour formule $(CaO)^3,(C^{12}H^{11}O^{11})^2$.

Pour faire l'essai d'un sucre brut, on pèse 10 gr. de ce sucre et on les fait dissoudre dans 75 centimètres cubes d'eau; on ajoute peu à peu à cette dissolution 10 gr. de chaux éteinte et tamisée; on broie pendant huit à dix minutes et on jette sur un filtre pour séparer l'excès de chaux. On prend ensuite avec une pipette graduée 10 centimètres cubes de la dissolution de sucrate de chaux; on les étend de 2 à 3 décilitres d'eau, et on verse dans cette liqueur quelques gouttes de teinture bleue de tournesol, puis on la sature exactement avec une solution titrée d'acide sulfurique. Cette liqueur d'épreuve contient, par litre, 21 gr. d'acide sulfurique monohydraté. Un litre de cette liqueur sature la quantité de chaux qui est dissoute par 50 gr. de sucre.

Pour verser la liqueur d'épreuve dans la dissolution alcaline, on se sert d'une burette graduée, on laisse tomber goutte à goutte cette liqueur et on agite sans cesse, jusqu'à ce que la teinte bleue vire au rouge sous l'influence des dernières gouttes de la liqueur d'épreuve. En lisant sur les divisions de la burette la quantité d'acide normal qu'il a fallu employer pour atteindre ce point de saturation, on a la quantité de chaux, et, par suite, la quantité de sucre contenue dans la dissolution de sucrate de chaux : on connait le volume total de cette dissolution au moyen de la table dressée par M. Payen pour apprécier les volumes fournis par des poids déterminés de sucre et d'eau.

SACCHARIMÉTRIE OPTIQUE.

Parmi les différents moyens qui ont été proposés pour constater la quantité de sucre réel et cristallisable que contiennent les substances saccharifères, le plus prompt et le plus précis est celui qui a pour base l'action des dissolutions saccharines sur la lumière polarisée. C'est à M. Biot que l'on est redevable de ce nouveau mode d'analyse.

M. Clerget, prenant pour base les travaux de M. Biot, a proposé une méthode d'analyse entièrement pratique, et qu'il a rendue d'une exactitude rigoureuse en écartant des causes de perturbation non aperçues ou non surmontées jusqu'alors.

M. Soleil a construit un instrument de polarisation spécialement combiné pour les observations saccharimétriques, et c'est de cet instrument que M. Clerget fait usage. Tout en renvoyant aux traités de physique pour l'explication des phénomènes généraux de la polarisation de la lumière, nous plaçons ici la description donnée par M. Clerget du saccharimètre de M. Soleil (pl. 48).

Deux parties tubulaires T T′ et T″ T‴ (fig. 1 et 1 *bis*), constituent le corps principal de l'appareil.

La lumière employée pour l'observation, et qui peut être indifféremment la lumière naturelle du ciel ou celle d'une lampe, entre en *o* par une ouverture circulaire d'environ 3 millim. de diamètre ; elle traverse dans la partie T T′ d'abord un prisme polariseur sensiblement achromatisé (1) placé en *p*, et reproduit séparément par la fig. 2, puis en *p′* une plaque de quartz, dite à double rotation, vue de face (fig. 3). Cette plaque est composée de deux demi-disques d'égale épaisseur, soit de 3^{mm},75 (2), soit du double 7^{mm},50, taillés perpendiculairement à l'axe de cristallisation. Les demi-disques sont entre eux de pouvoirs rotatoires inverses, c'est-à-dire qu'ils dévient le plan de polarisation, l'un *g* de droite à gauche, l'autre *d* de gauche à droite.

Parvenue à la partie T″ T‴, la lumière rencontre en *p″* une plaque de quartz à rotation simple, soit à gauche, soit à droite, ce qui est indifférent, et d'une épaisseur arbitraire.

(1) Des deux images données par ce prisme, l'une au moyen de l'amplitude suffisante de l'angle réfringent et d'un diaphragme convenablement distancé, est rejetée hors du champ de la vision, et il ne passe que la seconde image, qui est l'image ordinaire.

(2) Une lame de quartz de cette épaisseur, ou de ses multiples, donne une dispersion des plans de polarisation qui, lorsqu'on fait usage de la lumière blanche, et que les sections principales du prisme polariseur et du prisme analyseur dont il va être question sont parallèles, correspond à la teinte *violet pâle*, nommée par M. Biot teinte sensible ou de passage.

Après avoir franchi cette plaque, elle traverse en $l\ l'$ deux lames prismatiques, aussi en quartz, douées toutes deux d'un même pouvoir rotatoire, mais de signe contraire à celui de la plaque p'' qui les précède. Ces deux lames, dont la fig. 4 donne en grand la coupe longitudinale et les positions respectives, sont ajustées dans une coulisse, de manière à pouvoir glisser l'une devant l'autre, de gauche à droite et de droite à gauche, en conservant le parallélisme de leurs faces homologues $f\,f'$, qui sont perpendiculaires à l'axe de cristallisation, de telle sorte qu'à raison de leur forme et de leur opposition de base à sommet, on fait varier à volonté la somme de leur épaisseur sur le trajet du rayon de lumière polarisé $r\ r'$. Ce mouvement des lames s'opère au moyen d'une double crémaillère taillée sur les montures en cuivre dont elles sont garnies et d'un pignon correspondant au bouton B (fig. 1). Enfin le rayon traverse en a (fig. 1), un prisme biréfringent, dit *analyseur*, et l'instrument se termine par une lunette de Galilée L, qui est destinée à rendre, au moyen de son pointé, la vision distincte, quel que soit le foyer de la vue de l'observateur. Il est, du reste, à remarquer que le prisme a est placé de telle sorte, relativement à un diaphragme de la lunette L, que le passage de l'une des deux images qu'il produit est intercepté, comme cela a lieu pour le prisme polarisateur p, et qu'il ne reste dans le champ de l'instrument que l'image, soit ordinaire, soit extraordinaire, suivant que la plaque à double rotation est d'une épaisseur de $3^{mm},75$ ou de $7^{mm},50$.

Il résulte de cette construction qu'en plaçant l'œil près de l'oculaire de la lunette, l'ouverture o présente l'apparence d'un disque lumineux traversé par une ligne médiane et verticale produite par la jonction $j\ j'$ des deux quartz placés en p' (fig. 1) et qui composent la plaque à double rotation (fig. 3). D'ailleurs, dans cet état normal de l'instrument, la somme de l'épaisseur des deux lames prismatiques $l\ l'$ est égale à l'épaisseur de la plaque à rotation simple p'', et le pouvoir de ces lames neutralise exactement celui de sens contraire de cette même plaque; l'influence des deux quartz de la plaque à double rotation est alors seule sensible. Or, les pouvoirs rotatoires de ces quartz, bien que de sens inverses entre eux, étant de valeurs égales, ils déterminent une coloration uniforme des deux moitiés du disque, et cette coloration, en raison de la position donnée au prisme analysateur, est le violet.

Cependant si l'on vient à interposer en V (fig. 1) un tube (1) contenant

(1) Les tubes (fig. 7, 7 *bis*, 8 et 1 *bis*) dont on se sert pour contenir les liquides soumis à l'observation, sont en cristal, à parois épaisses et recouverts de cylindres de cuivre $c\,c'$, dans lesquels ils sont assujettis avec du mastic. Leur diamètre est intérieurement environ de 1 centimètre et extérieurement de 3 centim. Dressés avec soin sur chacune de leurs extrémites perpendiculairement à leur axe, ils se ferment au moyen de disques en verre $u\,u'$ à surfaces parallèles. On détermine

un liquide doué aussi d'un pouvoir rotatoire sur la lumière polarisée, l'uniformité de coloration entre les deux moitiés du disque lumineux (fig. 5) est détruite, et il arrive, par exemple, que la moitié *m* devient bleue, et que la moitié *m'* se colore en rouge pur. Cet effet est dû à ce que le pouvoir du liquide vient s'ajouter à celui de même sens de l'un des deux quartz de la plaque à double rotation *p'*, et affaiblit d'autant celui de sens opposé du second quartz. Mais pour rendre de nouveau aux deux moitiés du disque leur teinte première et uniforme, il suffit de tourner le bouton B, soit de gauche à droite, soit de droite à gauche, suivant le sens du pouvoir du liquide, puisque, par ce mouvement, on augmente ou on diminue sur le trajet du rayon la somme de l'épaisseur des deux lames prismatiques *l l'*, et que l'on oppose ainsi à l'influence du liquide, soit un excès du pouvoir de ces lames sur celui de la plaque fixe *p''*, soit un excès du pouvoir de cette plaque sur celui des lames.

D'ailleurs le sens de la déviation et l'épaisseur du quartz employé pour neutraliser l'effet du liquide se reconnaissent immédiatement au moyen d'une échelle, *e e'* (fig. 6, 1 et 1 *bis*), à deux graduations inverses, partant du même zéro et d'un double vernier *v v'*. Cette échelle et ce vernier tracés sur les montures métalliques des lames éprouvent nécessairement un déplacement respectif qui suit celui des lames et qui indique la position relative de celles-ci, c'est-à-dire l'augmentation ou la diminution de la somme de leur épaisseur sur le trajet du rayon. Les espaces que marquent les doubles chiffres 1 et 2 placés, les uns à droite, les autres à gauche du zéro de l'échelle, correspondent chacun à une marche de 1 millimètre de quartz; et comme ces mêmes espaces de 0 à 1 et de 1 à 2 sont partagés en dix parties et que chacune de ces parties, au moyen du vernier, se subdivise elle-même en 10, ce sont, en dernier résultat, des épaisseurs de 1 centième de millimètre que précise le vernier, et la sensibilité de l'instrument est telle que l'égalité des teintes qu'il s'agit de rendre semblables peut même être appréciée pour une demi-division du vernier, ou pour un demi-centième de millimètre de quartz.

En ayant égard au mode d'action des substances solubles qui dévient les plans de polarisation de la lumière, mode d'après lequel l'effet est

l'adhérence de ces disques en graissant légèrement les épaisseurs du tube, et on les recouvre avec des viroles en cuivre *x x'*, que l'on visse avec force sur les cylindres *c c'*.

Les tubes sont simples (fig. 7) ou à tubulure latérale *y* (fig. 8). Les premiers ont 20 *centimètres* de longueur et les seconds 22 *centimètres*. Ces derniers sont munis de supports *z z'*, destinés à maintenir la tubulure *y* dans une position verticale lorsqu'on les remplit par cette même tubulure. L'usage spécial de chacune de ces deux espèces de tube sera expliqué dans l'exposé de la méthode.

Il est à remarquer qu'on a adapté aux tubes de 20 centimètres des viroles plus longues que celles des tubes de 22 centimètres, afin de conserver les mêmes dimensions extérieures.

toujours proportionnel au titre des dissolutions de ces substances et à l'étendue du trajet de rayon polarisé à travers le liquide, il sera facile de se rendre compte de l'emploi de l'instrument. On concevra que sachant *à priori* qu'un mélange soumis à l'analyse ne contient qu'une substance active, le rapport préalablement connu du pouvoir rotatoire de cette substance à celui du quartz pris comme unité de mesure (1) pourra servir à déterminer la quantité de cette même substance qui est mélangée aux autres principes inactifs, pourvu que l'observation soit faite en plaçant les liquides dans des tubes de longueurs déterminées.

Mais en outre, si parmi différentes substances actives réunies dans la même dissolution, une seule est de nature à changer, sous l'influence des circonstances déterminées où l'on placera le mélange, son pouvoir d'un sens et d'une intensité connus, contre un pouvoir d'un sens inverse et d'intensité égale ou proportionnelle, il sera encore évident que la différence que l'on remarquera entre les résultats d'une première observation qui précédera la réaction, et une seconde qui la suivra, exprimera également la quantité de la substance ainsi modifiée.

Or, le sucre cristallisable proprement dit ($C^{12}H^{11}O^{11}$) est généralement dans l'une ou l'autre des deux conditions qui viennent d'être indiquées par rapport aux substances qui l'accompagnent dans les sucs naturels des végétaux et dans les produits commerciaux où l'on peut avoir intérêt à rechercher sa présence et à le doser.

Doué à l'état de solution d'un pouvoir rotatoire toujours de gauche à droite et d'une intensité constante, quelle que soit son origine, il se convertit par une réaction facile et prompte en sucre incristallisable à pouvoir inverse, tandis qu'aucune des substances avec lesquelles on le rencontre, notamment celles qui existent dans le jus de la canne, de la betterave, du maïs et de l'érable et dans les sucres bruts et les mélasses, ne subit la même réaction.

Telles sont les données fondamentales de la méthode d'analyse dont nous avons à nous occuper; mais avant de la décrire, il reste encore à expliquer un perfectionnement d'un très grand intérêt apporté en dernier lieu par M. Soleil au saccharimètre et qui résulte de l'addition d'une pièce que cet opticien appelle le *producteur des teintes sensibles.*

Si les liquides soumis à l'observation étaient tous complétement incolores et que la lumière employée pour les essais fût constamment de la

(1) On ne pourrait présenter d'objection valable contre ce mode de mesure que celle qui se rattacherait à ce fait, que toutes les substances qui agissent sur un rayon polarisé ne dispersent pas, suivant la même loi, les couleurs élémentaires de la lumière blanche; mais le quartz et les solutions saccharines, ainsi que M. Biot l'a reconnu depuis longtemps, déterminant des dispersions proportionnelles, l'instrument de M. Soleil est d'une exactitude irréprochable, tant qu'on ne le détourne pas de sa destination spéciale, la *saccharimétrie.*

lumière blanche, les colorations des deux demi-disques de l'image seraient toujours ramenées à la teinte sensible qui est nécessaire pour les égaliser avec certitude; mais la couleur des dissolutions, la couleur du ciel ou la couleur de la lumière artificielle, si c'est à cette dernière qu'on a recours, venant à s'ajouter aux couleurs produites par la polarisation, changent la teinte et nuisent à l'observation.

Pour remédier à cet inconvénient, M. Soleil a eu l'heureuse idée d'adopter une disposition qui permet à l'observateur de modifier avec la plus grande facilité les différentes teintes qui se présentent.

Un tube (fig. 9 et 9 *bis*) contient en *n* un prisme de Nicol représenté séparément figure 10, et en *q* une lame de quartz taillée perpendiculairement à l'axe de cristallisation. Ce système se place à volonté à la partie antérieure de l'instrument dans une chape *k* (fig. 1), laquelle reçoit un mouvement de rotation au moyen de l'engrenage *h* correspondant par la tige *h'* à un bouton B. Le prisme polariseur *p* agit comme analyseur, relativement à ce système, d'où il suit que le rayon polarisé dans le premier prisme *n* (fig. 9) et dispersé par la lame de quartz *q*, fournit, après son passage par le prisme *p*, une lumière colorée dont la teinte varie avec la position du prisme *n*. En faisant tourner le bouton B, on obtiendra donc une série de teintes parmi lesquelles on trouvera en général une couleur qui neutralisera avec plus ou moins d'exactitude la teinte du liquide ou de la lumière employée, et l'on retombera de cette manière presque dans les conditions d'un liquide incolore et d'une lumière blanche.

Cependant si l'une des couleurs simples, notamment le rouge, domine fortement dans les dissolutions qu'il s'agit d'observer, le mode de compensation dont il vient d'être question n'est plus suffisant, et il faut alors de toute nécessité décolorer ces mêmes dissolutions avant de les soumettre à l'instrument. On verra tout à l'heure comment on y parvient sans nuire à la régularité des résultats.

Indiquons maintenant, en détail, la méthode de M. Clerget (1). Les opérations sur lesquelles elle repose sont les suivantes :

(1) Avant de procéder aux observations, on doit s'assurer que l'instrument est parfaitement réglé. A cet effet, après avoir placé en V (fig. 1) un tube vide, ou mieux rempli d'eau, afin de produire une réfraction se rapprochant de celle des liquides sucrés que l'on se propose d'analyser, et dès lors d'être dispensé de changer le pointé de la lunette L, on fait coïncider exactement le zéro du vernier avec celui de l'échelle, et l'on examine si les deux moitiés du disque coloré présentent bien la même teinte. S'il en est autrement, c'est que la section principale du prisme analyseur et celle du prisme polariseur ne sont pas dans leur position normale ; on les ramenera à cette position en faisant tourner l'analyseur au moyen du bouton *s* (fig. 1 et 1 *bis*), jusqu'à ce que l'on cesse d'apercevoir une différence de coloration entre les deux moitiés du disque.

Il faudra ensuite, par un mouvement convenable donné au bouton B, reproduire la teinte sensible qui fera le plus ordinairement reconnaître une légère inégalité de

1° Faire des dissolutions titrées des substances soumises à l'analyse;

2° Déféquer à froid les dissolutions troubles et les décolorer au besoin, sans fausser leur titre, par un moyen prompt et facile;

3° Régler en peu d'instants l'inversion par un acide du pouvoir du sucre cristallisable sur la lumière polarisée;

4° Enfin apprécier l'influence de la température sur les notations.

TITRE DES DISSOLUTIONS.

16g,471 de sucre candi parfaitement sec et pur, étant dissous dans l'eau, donnent une liqueur qui, élevée au volume de 100cc, et observée dans un tube de 20c de longueur (fig. 7) détermine une déviation du plan de polarisation, que compense l'action d'un millimètre de quartz; c'est-à-dire que pour rétablir entre les deux moitiés du disque lumineux (fig. 5) l'égalité de teinte que détruit l'influence de cette dissolution, il faut faire varier l'épaisseur des lames prismatiques de quartz, en tournant le bouton *b* (fig. 1), de telle sorte que le vernier marque un déplacement de 100 divisions de l'échelle. C'est à cette donnée fondamentale que l'on doit rapporter en premier lieu l'observation d'une substance saccharine quelconque. Il est évident que, si cette substance ne contient aucun principe autre que le sucre cristallisable, qui agisse sur la lumière polarisée, sa richesse saccharine se trouvera exprimée en centièmes de son poids par les résultats de l'observation d'une dissolution réglée comme on vient de l'indiquer. Ainsi, par exemple, sa teneur en sucre cristallisable sera de 50 pour 100, si l'égalité de teinte du disque lumineux a été reproduite en imprimant à l'instrument une marche de 50 divisions.

Les vases dont on se sert pour préparer les dissolutions sont des matras à fond plat et à col étroit (fig. 11), dont la capacité se trouve indiquée par un trait de jauge. Il est utile d'en avoir de plusieurs grandeurs, soit par exemple, de 100, 200 et 300cc, ou du moins de capacités qui soient des multiples du nombre 5. Cette dernière condition étant remplie, une série de poids spéciaux, au nombre de 7, disposés comme l'indique la figure 12, suffit pour faire les pesées rapidement et préparer les dissolutions avec exactitude.

DÉFÉCATION ET DÉCOLORATION.

Il arrive souvent que les dissolutions sont troubles et fortement colo-

nuance inappréciable avec toute autre teinte, et par un nouveau mouvement du bouton *s*, on obtiendra l'égalité la plus parfaite. On retirera alors le bouton *s* du carré sur lequel il entre à frottement, afin que la position du prisme analyseur ne puisse être dérangée par un mouvement que l'on donnerait involontairement à ce bouton.

rées, et qu'elles ne pourraient être observées dans cet état. Il faut alors les clarifier, et sinon les rendre complétement incolores, ce qui n'est pas toujours possible, du moins en affaiblir et modifier la teinte. Ce double résultat s'obtient dans la plupart des cas au moyen d'un seul réactif, le sous-acétate de plomb. A cet effet, après avoir introduit dans le matras la substance à analyser avec une certaine quantité d'eau, on réserve un espace de quelques centimètres cubes que l'on remplit jusqu'au trait de jauge avec une dissolution saturée de sous-acétate de plomb; on agite le mélange, et immédiatement les principes colorants se précipitent tous ou presque tous et entraînent avec eux les corps en suspension qui troublaient la liqueur. Il ne reste ensuite qu'à filtrer cette liqueur avant de l'observer. Pour ne pas multiplier les transvasements, il est convenable de recueillir directement le produit de la filtration dans les tubes, figure 13. Toutefois certaines substances, particulièrement les mélasses, ne seraient pas suffisamment décolorées par le sous-acétate de plomb. Pour leur enlever une teinte rouge, qu'elles conserveraient encore après avoir été traitées par ce sel, il faut de plus les filtrer sur le noir animal.

On se sert pour cela de tubes en verre (fig. 14), qu'on voit en section horizontale, figure 14 *bis;* ils sont garnis à leur partie inférieure d'une double virole de cuivre (fig. 15) retenant un feutre de laine au-dessus duquel on place un tampon de coton cardé. Sur ces tubes s'adaptent des entonnoirs en fer-blanc (fig. 16) munis d'une soupape ou bouchon, que l'on peut enlever au moyen d'un fil de fer qui s'y trouve attaché: le bouchon étant en place, on verse dans l'entonnoir une quantité de noir en grains fins, égale en volume au quart de la liqueur que l'on veut blanchir, et dont il convient de préparer au moins 300^{cc}. Cette quantité de noir est mesurée au moyen d'un des verres gradués W (fig. 14) humectée avec une partie de la liqueur, agitée et introduite dans le tube en retirant le bouchon de l'entonnoir; on tasse la matière par secousses et l'on verse le reste de la liqueur qui ne tarde pas à filtrer. Si l'on recueillait indistinctement la totalité de la liqueur filtrée, le titre serait altéré, car le charbon exerce d'abord une absorption sur le sucre; mais en séparant la première partie de la filtration, soit une quantité sensiblement égale à celle du charbon, quantité que l'on reçoit dans le verre gradué déjà employé pour mesurer celui-ci, la liqueur qui passe ensuite conserve son titre primitif, bien que, pour obtenir une plus complète décoloration, on la reverse à différentes reprises sur le noir.

INVERSION.

Les préparations qui viennent d'être décrites suffisent à la détermination de la quantité de sucre cristallisable que contiennent les substances

où l'on sait que le sucre est le seul principe qui déplace le plan de polarisation; mais si l'on suppose que d'autres principes actifs s'y trouvent réunis, c'est dans cette circonstance que l'on a recours à l'*inversion*, c'est-à-dire à la transformation, par l'action d'un acide, du sucre cristallisable à pouvoir de gauche à droite, en sucre incristallisable à pouvoir inverse. Voici comment on y procède :

La liqueur déféquée, filtrée et rendue incolore, après avoir été soumise à une première observation dont il est pris note, est introduite dans un matras (fig. 17) dont le col est marqué de deux traits de jauge indiquant l'un une capacité de 50 centim., et l'autre un volume de 55 centim., de telle sorte que l'intervalle qui existe entre les deux traits soit égal au dixième de la capacité la plus grande. On verse la liqueur seulement jusqu'à la hauteur du premier trait, et l'on y ajoute, jusqu'au niveau du second trait, de l'acide chlorhydrique pur et fumant. On agite pour que le mélange soit complet, et l'on place le matras dans un bain-marie (fig. 18), après y avoir plongé un thermomètre. La température est portée, au moyen d'une lampe à alcool, jusqu'à + 68°, en réglant la flamme de manière à ce que la durée du chauffage soit de dix minutes environ ; on retire ensuite le matras du bain-marie et on le dépose dans un second vase rempli d'eau froide (fig. 19), afin de ramener la liqueur à la température ambiante. La réaction étant alors terminée, on observe la dissolution acidulée en la renfermant cette fois dans un tube de 22 centim. de longueur, l'excédant de cette longueur sur celle du tube employé pour la première observation étant destiné à compenser l'effet produit par l'addition de l'acide.

On remarquera maintenant que pour rétablir l'égalité de teinte, il faut faire avancer l'index, c'est-à-dire le zéro du vernier d'un certain nombre de divisions vers la droite, en partant de la position que lui avait donnée la première observation, ce qui le placera soit à gauche, soit à droite du zéro de l'échelle principale, suivant l'intensité et le sens du pouvoir des substances actives réunies au sucre cristallisable et sur lesquelles l'acide n'a pas d'action; mais il est évident que dans tous les cas la distance parcourue par l'index mesurera la somme de l'action du sucre cristallisable observée avant l'acidulation, et de celle en sens inverse du sucre incristallisable qui aura été produit sous l'influence de l'acide. En effet, si l'acidulation n'avait fait que détruire l'action du sucre cristallisable, la seconde rotation ne différerait de la première que du nombre de divisions représentant cette action ; mais elle a transformé la totalité de ce sucre en sucre incristallisable à pouvoir contraire ; l'action de ce nouveau sucre s'ajoutera par conséquent à la différence due à la destruction de l'action du sucre cristallisable.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

Si le coefficient de l'inversion, c'est-à-dire le rapport numérique du pouvoir du sucre interverti au pouvoir du sucre incristallisable, était constant, le problème serait résolu par le résultat des deux observations qui viennent d'être indiquées; mais la température exerce sur les propriétés optiques des sucres à pouvoir déviateur vers la gauche, une influence très prononcée que M. Mitscherlich a le premier signalée, soit que ces sucres proviennent du traitement par les acides du sucre cristallisable, soit qu'on les rencontre à l'état naturel dans les sucs des végétaux. M. Clerget a observé également cette influence, en a étudié la loi, et a dressé la table ci-jointe, p. 356, donnant pour chaque degré de température les sommes des notations directe et inverse correspondant aux différents titres des dissolutions. Cette table est construite pour des titres croissant par centième (avant-dernière colonne A) et pour des températures croissant par degrés depuis + 10° jusqu'à + 35°; ce parcours répond aux éventualités de la pratique, soit en Europe, dans les fabriques, soit aux colonies.

Pour noter la température à laquelle l'observation est faite, on se sert du tube (fig. 8) muni d'une tubulure verticale, et l'on place dans cette tubulure un thermomètre *t* (fig. 8 et 8 *bis*) disposé de telle sorte que par un mouvement de frottement de la monture métallique *i* sur la tubulure, on fasse pénétrer à volonté son réservoir jusqu'au centre même du tube, où on le soulève au-dessus du trajet du rayon, afin de laisser passer la lumière.

Nous présenterons deux exemples de l'emploi de la table :

1° Soit une dissolution d'une substance saccharine préparée dans les rapports de poids et de volume normaux indiqués ci-dessus et donnant avant l'acidulation une notation de. . . . . 75 divisions.

Et après l'inversion (la température d'observation étant de + 15°) une notation de sens inverse de. 20

Somme de l'inversion. . . . . 95 divisions.

2° Soit encore une autre liqueur préparée dans les mêmes conditions, donnant avant l'inversion la notation de. . . . . . . 80 divisions.

Et après l'inversion, à la température de + 20°, une notation encore de même sens, mais seulement de. . . . 26

Différence exprimant la valeur de l'inversion. . 54 divisions.

Les titres des substances des deux dissolutions se trouveront : pour la première, en cherchant quel est le chiffre de la colonne afférente à la température de 15°, qui se rapprochera le plus de la somme d'inversion. 95 divisions : on reconnaîtra que ce chiffre est celui 95,5 et qu'il corres-

pond au titre 70, porté sur la même ligne horizontale dans l'avant-dernière colonne A, d'où l'on conclura que la substance contenait 70 p. 100 de sucre.

Pour la seconde dissolution, le chiffre le plus rapproché de celui de 54 sera 53,6, dans la colonne ouverte pour la température de + 20°, et le titre cherché sera celui de 40 p. 100 porté à la même hauteur dans la colonne des titres. Enfin, on trouvera, en outre, dans la dernière colonne B de la table, l'indication de la quantité en grammes et centigrammes du sucre contenu par litre dans les dissolutions, et l'on verra que cette quantité est de 115g,29 pour la première, et de 65g,88 pour la seconde.

Passons à des applications en indiquant les moyens accessoires que chacune comporte, et supposons d'abord qu'il soit question d'analyser des cannes à sucre.

ANALYSE DES CANNES A SUCRE.

On formera un échantillon moyen du poids de 200 grammes avec des tranches de cannes coupées au couteau. Ces tranches, soumises à l'action d'une petite presse métallique (fig. 20), dont l'énergie, d'après le rapport de la surface de pression à la force du levier, sera au moins égale à la puissance des plus forts moulins à cylindres employés dans les exploitations, donneront un jus (vesou) que l'on versera dans un matras (fig. 11) marqué de deux traits de jauge indiquant les capacités de 100 et de 110 centim. cubes. La liqueur sera élevée seulement jusqu'au trait de la capacité principale; et pour la déféquer et la décolorer, s'il est nécessaire, on ajoutera 5 centim. cubes environ de sous-acétate de plomb, puis assez d'eau pour atteindre le second trait de jauge. Un autre mode de défécation peut être encore employé avec succès et quelquefois même doit être préféré. Il consiste à faire usage, au lieu de sous-acétate de plomb, d'une dissolution (1) de colle de poisson et d'alcool. On verse d'abord 5 centilitres de cette dissolution; on mélange avec précaution pour éviter de produire de la mousse, en retournant doucement et à plusieurs reprises

(1) Cette dissolution doit être préparée en faisant macérer à froid dans une petite quantité d'eau (25 centilitres à peu près), pendant trente heures, 5 à 6 grammes de colle de poisson. La macération est facilitée en divisant la membrane en très petits morceaux que l'on malaxe fortement lorsque le temps nécessaire est écoulé. L'espèce de pâte ainsi obtenue est délayée avec un décilitre soit de vin blanc, soit d'eau alcoolisée, et on la passe à travers un tamis de soie. Enfin la masse gélatineuse et opaline ainsi obtenue est étendue avec de l'eau en portant à un litre le volume total du mélange. Cette liqueur se conserve pendant au moins quinze à vingt jours sans s'altérer, suivant la température. On doit la tenir dans un flacon non bouché ou simplement couvert avec du papier. On évite de s'en servir lorsqu'elle devient fortement acide.

le matras fermé avec le doigt ; on ajoute de l'alcool ordinaire jusqu'au trait qui indique la capacité de 110 centim. cubes, et l'on agite vivement. La colle de poisson est coagulée par l'alcool, et en deux minutes au plus le jus est complétement clarifié, comme avec le sous-acétate de plomb, en même temps qu'il se trouve étendu, dans un rapport connu, celui du dixième de son volume. On le filtre et on le soumet à l'observation en se servant, si l'on veut se dispenser de toute correction du résultat, d'un tube de 22 centim., afin de compenser l'effet de la dilution produite par l'addition des substances défécantes, sous-acétate de plomb ou colle de poisson et alcool.

Dans le cas au contraire où l'on emploierait un tube de 20 centimètres, il faudrait que le titre trouvé fût augmenté d'un dixième à cause de la dilution.

Du reste, en traitant le vesou ou tout autre jus comme il vient d'être indiqué, c'est la richesse saccharine par volume que l'on constate; mais il est facile de convertir le résultat en poids en prenant la densité de la liqueur et en divisant par le chiffre qui exprime cette densité le poids du sucre correspondant à l'unité de volume.

Voici un exemple d'une pareille analyse :

200 grammes d'une canne de Taïti cultivée aux Antilles ont laissé, après l'action de la presse, une pulpe pesant 48 grammes ; on a donc obtenu 152 grammes de vesou dont la densité a été reconnue de 1085, et ce vesou, observé au saccharimètre après défécation, a donné une notation directe de, divisions 113

Plus le dixième pour cause de la dilution résultant de l'addition des substances défécantes 11,3

Total. . . . 124,3

La notation inverse, après l'acidulation, a été à la température de + 25°.	36	3,96
Plus le dixième de ce nombre toujours à cause de la dilution.	3,6	

Somme de ces deux notations. 163,9

Ce qui indique, suivant la table, une quantité de sucre par litre de 204 gr. 24 cent. ; on remarque en même temps que le nombre 124,3 donné par la première notation, ne diffère que par la fraction 3/10, entièrement négligeable de celui porté dans l'avant-dernière colonne de la table, vis-à-vis le nombre 204,24; d'où l'on doit conclure que le vesou analysé ne contenait aucune substance active autre que du sucre cristallisable.

D'un autre côté, la proportion suivante : 1085 (poids du litre) : 204,24 (poids du sucre par litre) : : 1 : x, donnant pour la valeur de x 0, 1882, établit que ce vesou contenait 18,82 p. 100 de sucre. Enfin, en multi-

pliant 0, 1882 par 152 grammes, poids du vesou exprimé, on voit que la quantité totale de sucre contenue dans ce vesou était de 28 gr. 60 cent. ce qui répond à 14,30 p. 100 du poids de la canne.

Cette analyse s'accomplit en trois quarts d'heure au plus; elle se terminerait en moins d'une demi-heure si l'on se bornait à l'observation directe, c'est-à-dire si l'on s'abstenait de recourir à l'épreuve de l'inversion.

ANALYSE DE LA BETTERAVE.

Cette analyse ne diffère de celle de la canne que dans la préparation de la pulpe et en ce que la défécation et la décoloration du jus doivent nécessairement s'effectuer par le sous-acétate de plomb, et non indifféremment par ce réactif ou par la colle de poisson et l'alcool.

La pulpe se râpe avec une petite râpe à main, et comme pour l'analyse de la canne, il est convenable d'en prendre 200 grammes que l'on soumet à la presse, 100 grammes par 100 grammes, en les enveloppant dans un linge. L'action de la presse doit être dirigée avec ménagement en laissant s'écouler quelques minutes entre les pressions successives que l'on exerce sur le levier, et doit durer environ un quart d'heure. On obtient ainsi un résultat très comparable à celui que donnent les presses hydrauliques dans les fabriques, et l'on retire de la presse deux tourteaux qu'il est utile de peser pour connaître la quantité de jus que l'on peut obtenir en grand, en déduisant leur poids de celui de la pulpe pressée. Quelle que soit l'espèce des betteraves, la défécation du jus et sa décoloration presque absolue s'opèrent avec la plus grande facilité par le sous-acétate de plomb, et par suite l'observation est toujours très précise. Elle nécessite généralement l'épreuve de l'*inversion*, parce que les betteraves contiennent, indépendamment du sucre cristallisable, une certaine quantité d'un principe agissant dans le même sens que ce sucre sur la lumière polarisée, mais dont l'action n'est pas modifiée par les acides. L'acidulation s'opère comme il a été indiqué ci-dessus pour la canne, et il est à observer que la liqueur acidulée contenant souvent un excès de sous-acétate de plomb employé pour la défécation, l'addition de l'acide donne naissance à un chlorure de plomb qu'il faut séparer par la filtration.

Nous présentons, page 360, un tableau des résultats de trente-quatre analyses de betteraves opérées par M. Clerget.

ANALYSE DES SUCRES BRUTS.

La détermination du titre des sucres bruts, soit de canne, soit de betterave, ne nécessite que très peu d'observations particulières.

C'est toujours sur un poids normal de 16g,471 de ces sucres qu'il con-

vient d'opérer, et la dissolution se prépare dans un matras de 100^{cc}, c'est-à-dire de la capacité qui correspond à ce poids.

L'échantillon, objet de l'essai, doit être, en premier lieu, trituré dans un mortier, afin qu'il soit bien homogène dans toute la masse et qu'il ne reste pas de parties agglomérées qui se dissoudraient difficilement. Après la pesée, le sucre est introduit avec 50 ou 60^{cc} d'eau dans le matras au moyen d'un entonnoir en fer-blanc, à col cylindrique. On agite, et lorsque tout le sucre est dissous, si la teinte l'exige, on décolore par le sous-acétate de plomb en ajoutant la quantité d'eau nécessaire pour donner à la liqueur le volume exact de 100^{cc}. On filtre, on observe une première fois, on acidule et l'on observe de nouveau.

Une seule analyse se termine ainsi en vingt-cinq ou trente minutes. Cinq ou six essais peuvent se faire simultanément en deux heures environ.

Nous donnons, page 359, un tableau de cinquante de ces essais. L'ordre des nuances y détermine en premier lieu le classement, et l'on voit dans quel rapport ces nuances se rapprochent ou s'écartent du titre du sucre.

ANALYSE DES MÉLASSES.

Les essais de mélasse exigent, ainsi que nous l'avons déjà expliqué, que les dissolutions soient décolorées avec soin.

On opère sur un poids qui est triple du poids normal de 16^{g},471, et l'on prend, par conséquent, 49^{g},413 de mélasse que l'on pèse dans une capsule de porcelaine à bec ; on délaie d'abord la substance avec de l'eau versée peu à peu, et on la transvase dans un matras de 300^{cc}, en lavant la capsule et en ajoutant les eaux de lavage. Enfin on complète par une nouvelle quantité d'eau le volume de 300^{cc}.

La liqueur ainsi préparée est d'abord filtrée sur du noir animal au moyen de l'un des tubes que représente la figure 14, puis traitée par le sous-acétate de plomb et passée de nouveau sur du noir.

On emploie pour la première filtration 80^{cc} de charbon, et dès qu'on a recueilli au-dessous du filtre un égal volume de la dissolution, on la met à part, son titre étant faussé par l'action initiale du noir. La liqueur qui continue à passer, et qui conserve au contraire son titre primitif, est reçue séparément. On la reverse dix à douze fois sur le noir pour lui faire atteindre le maximum de décoloration qu'il peut donner : d'ailleurs on évite que le noir se découvre, afin qu'il ne s'introduise pas dans la masse des bulles d'air qui nuiraient à la filtration. Lorsqu'on reconnaît que le pouvoir décolorant du noir est épuisé, et au moment où le dernier égouttage commence à s'arrêter, on verse dans le tube les premiers 80^{cc} de dissolution tenus en réserve, afin d'obtenir par déplacement une

partie de la liqueur qui imbibe le charbon, soit environ 40cc. Cette partie est réunie au produit de la filtration principale, et l'on a en tout un volume de 200cc d'une dissolution dont le titre est régulier.

La liqueur, dans cet état, ne présente plus qu'une teinte jaune clair qui ne nuit en aucune manière à l'observation directe. Mais, en l'acidulant, elle passe au rouge, ce qui rendrait la seconde épreuve impossible, et c'est pour empêcher cet effet qu'on a recours à la réaction du sous-acétate de plomb, et ensuite à une seconde filtration sur le noir animal.

Le sous-acétate s'emploie en procédant de tous points comme pour le vesou ou le jus de la betterave, et dès lors l'augmentation de volume dans le rapport d'un dixième qui résulte de son emploi doit entrer en ligne de compte dans le résultat de l'analyse.

Enfin la dernière filtration s'opère en faisant usage de 60cc de noir; elle nécessite, comme la première, la séparation d'un volume de dissolution égal à celui du noir; on obtient ensuite 80cc de liqueur bien décolorée. Cette quantité est suffisante pour les deux observations directe et indirecte. Seulement il est nécessaire de reprendre pour l'acidulation la liqueur déjà observée sans acide.

Un essai complet de mélasse dure environ une heure et demie. C'est évidemment un des plus utiles auxquels les fabricants et les raffineurs puissent se livrer, la quantité de sucre qui reste dans la mélasse, dernier produit des opérations, indiquant le plus ou moins de succès du traitement des jus et des sucres bruts.

ANALYSE DES MÉLANGES DE SUCRES BRUTS OU DE SUCRES RAFFINÉS AVEC LES GLUCOSES CONCRETS.

Le procédé à suivre pour cette analyse ne diffère que par un point de celui déjà indiqué pour les sucres bruts naturels et non mélangés.

Le pouvoir sur la lumière polarisée des glucoses (sucre de fécule, de raisin et de diabète), rapidement dissous, décroît, soit avec le temps sous la température ambiante, soit immédiatement si l'on a recours à la chaleur, et il s'arrête à un point fixe. Il suffit, pour que l'effet soit complet et pour écarter ainsi toute cause de trouble dans l'analyse, d'élever la température de la dissolution à plus de 80° au moyen du bain-marie, et de laisser refroidir.

ANALYSE DES SUCRES COMBINÉS AVEC LES ALCALIS.

Des observations que l'on doit à M. Dubrunfaut établissent que le sucre, dans ses combinaisons avec les alcalis, particulièrement avec la chaux, perd une partie de son pouvoir rotatoire.

On aurait donc des résultats inexacts, si, en se proposant de doser le sucre par les moyens optiques dans des mélanges qui contiennent des sucrates alcalins, on ne détruisait pas l'effet dû a la présence des alcalis. Pour y parvenir, M. Clerget verse dans ces dissolutions de l'acide acétique en excès. Aussitôt le sucre reprend son pouvoir primitif et l'essai se continue sans obstacle.

Ici se terminent les exemples que nous nous proposions de citer pour la recherche et le dosage du sucre cristallisable.

C'est surtout à l'égard de ce sucre que l'analyse, par les caractères optiques, donne des résultats certains à raison des moyens de contrôle que fournit le procédé de l'inversion. Ce contrôle n'existe pas pour le dosage, par les mêmes caractères, des sucres incristallisables, attendu que l'on ne connaît pas jusqu'à présent d'agent qui modifie le pouvoir rotatoire de ceux-ci, à droite pour les uns, à gauche pour les autres, et qui permette de les distinguer de divers principes qui agissent sur la lumière et qui peuvent se trouver réunis au sucre, tels que l'acide tartrique, la dextrine et différentes espèces de gomme. Mais lorsqu'il s'agit de doser les sucres incristallisables dans des liqueurs que l'on sait ne contenir aucun de ces principes, ou dont on peut séparer avec facilité ceux qui s'y rencontrent, l'observation directe de leur pouvoir donne une solution aussi simple que précise. Or, c'est ce qui a lieu particulièrement, d'une part pour le jus de raisin, dont le sucre, que l'on s'accorde à considérer comme identique avec celui qui est produit par l'action des acides sur le sucre cristallisable, dévie le plan de polarisation de droite à gauche; de l'autre, pour les urines de diabète qui contiennent un sucre probablement identique avec le sucre de fécule, et dont le pouvoir s'exerce de gauche à droite.

ANALYSE DES JUS DE RAISIN.

Le dosage du sucre dans les jus de raisin a une grande importance, en ce qu'il fait connaître à l'avance la richesse alcoolique du vin que produiront ces jus. M. Bouchardat a fait une belle application de ce dosage par la polarisation aux produits de nombreux cépages qu'il a examinés. Il élimine l'acide tartrique que contiennent les jus par le sous-acétate de plomb et termine la décoloration que commence ce réactif, au moyen du noir animal; d'ailleurs il tient compte de la température qui agit sur le pouvoir du sucre naturel du raisin, ou plutôt il a le soin d'opérer à une

température constante, celle de + 15°, et de ses observations contrôlées, en dosant avec l'appareil de M. Gay-Lussac, l'alcool produit par la fermentation des mêmes jus, il conclut qu'à cette température, une déviation de 2° des instruments ordinaires de polarisation, déterminée par une colonne de liquide de 50 centimètres de longueur, correspond à 1 pour 100 d'alcool. En opérant avec l'appareil de M. Soleil, et en se servant du tube normal de 20 centimètres de longueur, le même pouvoir rotatoire donnerait une notation de 3 divisions 1/3.

URINES DIABÉTIQUES.

Le sucre de diabète, à l'état naturel dans les urines, dévie vers la droite le plan de polarisation. Il suffit, pour constater sa présence et le doser au moyen de cette propriété optique, de clarifier les urines par le sous-acétate de plomb ou par le noir animal. Son pouvoir est à celui du sucre cristallisable comme 73 : 100, et une notation de 100 divisions sur l'échelle de l'instrument, l'observation étant faite dans un tube de 20 centimètres, correspond à une quantité de 225g,63 de sucre par litre d'urine.

On emploie dix minutes au plus pour un essai d'urine, et l'on peut suivre ainsi avec la plus grande facilité les progrès ou l'affaiblissement de la maladie dans toutes ses phases.

DÉTERMINATION DES RENDEMENTS INDUSTRIELS DES SUBSTANCES SACCHARIFÈRES.

La connaissance de la teneur en sucre des substances saccharifères importe à l'industrie, en ce qu'elle lui montre le but vers lequel doivent tendre ses efforts, c'est à dire l'extraction la plus complète de ce sucre, en l'isolant et le purifiant. Mais les procédés de fabrication et de raffinage, bien qu'en progrès, ne donnent cependant pas le moyen de retirer des sucs des végétaux, des sucres bruts, des sirops et des mélasses, la totalité absolue du sucre réel qu'on y rencontre. De là l'utilité incontestable de la détermination du rendement possible de ces substances, d'après les moyens d'extraction dont on dispose.

La difficulté de l'extraction du sucre provenant de la présence des matières qui l'accompagnent, en constatant d'une manière pratique et usuelle la quantité plus ou moins grande des matières étrangères qui s'opposent à l'extraction du sucre, M. Clerget a pu déduire du résultat de cette observation une évaluation du rendement. A cet effet, il prépare, dans les rapports de poids et de volumes indiqués pour les essais de saccharimétrie optique, une dissolution de la substance (sucre brut, jus ou sirop)

qui est l'objet de l'évaluation, et il en prend avec précision la densité. Il reconnaît ensuite, en ayant recours au saccharimètre, quelle est la quantité de sucre que cette dissolution contient, et défalque du chiffre total qui exprime la densité la portion de cette même densité que, suivant une table régulière du poids des mélanges de sucre et d'eau, on doit attribuer à la présence du sucre. L'excédant de densité, se rapportant aux substances autres que le sucre, est ainsi mis en évidence, et, dans le système proposé, il indique la quantité de sucre que, selon chaque mode constant de fabrication, on ne pourra extraire, et par opposition, la quantité de sucre *extractible*, c'est-à-dire le rendement. Mais, pour arriver à la détermination cherchée, les rapports de densité dont il s'agit doivent être préalablement étudiés une fois pour toutes dans les produits ordinaires de chaque fabrication; puis les résultats de cette observation normale sont comparés avec ceux des observations usuelles et de même ordre auxquelles on soumet les jus, sirops ou sucres bruts que l'on se propose de traiter par les procédés qui ont donné ces mêmes produits.

Un exemple fera comprendre cette opération. Nous admettrons qu'il soit question d'apprécier le rendement d'un sucre brut destiné à être traité dans une raffinerie où le travail est actuellement conduit de telle sorte que deux espèces de produits sont uniquement obtenus, du sucre complétement épuré et de la mélasse.

Dans cette hypothèse, l'observation normale portera sur cette mélasse, dont on préparera une dissolution en procédant comme il a été expliqué à l'article de l'analyse optique des mélasses, mais en se servant d'eau distillée, et l'on en prendra la densité que nous supposerons, l'observation étant faite à la température de + 15°, de 1,0520

Cette même dissolution sera examinée au saccharimètre, et si son titre saccharin est reconnu de 37 p. 100, on saura, d'après la table du poids des dissolutions de sucre pur dans l'eau, et en ayant égard aux proportions d'eau et de mélasse constituant le mélange (1), que le sucre est compris dans la densité indiquée ci-dessus pour. 1,0230

On aura dès lors pour l'excédant de densité provenant de la présence des substances autres que le sucre. 0,0290

Après avoir terminé ce premier essai, dont les résultats serviront de base à toutes les déterminations de rendement se rapportant à un même

(1) On reconnaîtra sans calcul ces proportions, en ayant recours à la table dressée pour les analyses optiques (page 356 de cet ouvrage), qui indique qu'une dissolution donnant une réaction de 37 divisions, contient 60g,91 de sucre par litre.

mode de fabrication, mais séparément au traitement, soit des sucres de canne, soit des sucres de betterave (1), on procédera à l'examen du sucre brut.

Ce sucre sera dissous dans de l'eau distillée, toujours en observant les rapports de poids et de volume que nécessite l'analyse optique.

Supposons que la densité de la dissolution, à la température de +15°, soit de 1,0615

Admettons aussi qu'il soit reconnu au saccharimètre que la quantité de sucre réel contenu dans le sucre brut est de 87 p. 100, on en conclura que si ce sucre était la seule substance pondérable dissoute, la densité de la liqueur serait seulement de 1,0542

Et l'on reconnaîtra que les substances autres que le sucre déterminent un excédant de densité de. 0,0073

Alors, dans cet exemple, la proportion suivante donnera le chiffre d'évaluation du rendement.

0,0290 (excédant de la densité de la dissolution de mélasse) : 0,37 (sucre contenu dans cette mélasse et inextractible) : : 0,0073 (excédant de la densité de la dissolution du sucre brut) : x.

Or, la valeur de x sera de 9,3, et ce chiffre exprimera la quantité de sucre inextractible engagée dans le sucre brut, comme aussi la différence de 9,3 à 87 indiquera la quantité de sucre que l'on pourra extraire, soit 77,7 p. 100.

En dernier résultat, M. Clerget fait reposer le mode d'évaluation que nous venons d'indiquer sur cette considération que, suivant lui, dans les fabriques de sucre régulièrement conduites, mais surtout dans les raffineries, on ne détruit pour ainsi dire pas de sucre dans le cours des opérations; que seulement on en laisse une certaine quantité engagée dans la mélasse, quantité qui varie suivant le plus ou moins d'abondance des matières, sels minéraux ou mucilages, qui accompagnent le sucre. Toutefois, il reconnait qu'en dehors de cette cause, on

(1) La distinction à établir ici entre les sucres de canne et les sucres de betterave est importante en ce que les mélasses qui proviennent des sucres de canne retiennent, à cause de la nature des substances autres que le sucre qui entrent dans leur composition, moins de sucre cristallisable que celles du sucre de betterave. Dans les premières, il en reste communément de 35 à 37 p. 100, tandis qu'on en reconnait dans les secondes de 40 à 50 p. 100, lorsqu'on n'a pas employé pour les réduire le système des citernes. Le traitement convenablement dirigé des mélasses de betterave dans les citernes paraît les amener, au moyen de la cristallisation lente que l'on obtient ainsi au milieu d'une grande masse de liquide, à un titre saccharin sensiblement le même que celui des mélasses de canne; mais beaucoup de raffineries ne sont pas munies de citernes à mélasse.

doit tenir compte d'un déchet heureusement assez faible dans la fabrication ou le raffinage ; mais c'est moins à une transformation du sucre qu'à la perte matérielle de ce qui reste attaché aux parois des vases ou tombe sur le sol et de ce que retiennent les filtres et surtout le noir animal, qu'il attribue ce déchet ; et d'ailleurs cette perte paraît être presque constante, quelle que soit la richesse des substances soumises au travail.

TABLE POUR L'ANALYSE DES SUBSTANCES SACCHARIFÈRES.

NOTA. Pour les liquides non soumis à l'acidulation, les deux dernières colonnes ont le caractère d'une table spéciale; alors les chiffres de la colonne A représentent les nombres de degrés trouvés, et ceux de la colonne B les poids en grammes et centigrammes du sucre contenu dans un litre de liqueur.

Les nombres fournis par les analyses des sucres concrets seront nécessairement compris dans les cent premières lignes de la table; les trente lignes suivantes ont été ajoutées pour l'analyse des principales liqueurs sucrées naturelles d'un titre élevé, particulièrement pour la détermination du titre du vesou et du jus de la betterave. S'il se présentait des liqueurs d'un titre encore plus élevé, on les ferait rentrer dans les limites de la table en les étendant d'eau dans un rapport déterminé et en tenant compte de cette dilution par le calcul.

SOMMES OU DIFFÉRENCES DES NOTATIONS DIRECTES ET INVERSES, CES DERNIÈRES ÉTANT PRISES A LA TEMPÉRATURE DE																										TITRES cherchés	
10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°	31°	32°	33°	34°	35°	par poids A	par vol. B
																											gr.
1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1	1,64
2,8	2,8	2,8	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,5	2,5	2,5	2	3,29
4,2	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3	4,94
5,6	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	4	6,58
6,9	6,9	6,9	6,9	6,8	6,8	6,8	6,8	6,7	6,7	6,7	6,7	6,6	6,6	6,6	6,6	6,5	6,5	6,5	6,5	6,4	6,4	6,4	6,4	6,3	6,3	5	8,23
8,3	8,3	8,3	8,2	8,2	8,2	8,2	8,1	8,1	8,1	8,0	8,0	8,0	7,9	7,9	7,9	7,9	7,8	7,8	7,8	7,7	7,7	7,7	7,7	7,6	7,6	6	9,88
9,7	9,7	9,7	9,6	9,6	9,5	9,5	9,5	9,4	9,4	9,4	9,3	9,3	9,3	9,2	9,2	9,2	9,1	9,1	9,1	9,0	9,0	9,0	8,9	8,9	8,8	7	11,52
11,1	11,1	11,0	11,0	11,0	10,9	10,9	10,8	10,8	10,8	10,7	10,7	10,6	10,6	10,6	10,5	10,5	10,4	10,4	10,4	10,3	10,3	10,2	10,2	10,2	10,1	8	13,17
12,5	12,5	12,4	12,4	12,3	12,3	12,2	12,2	12,1	12,1	12,1	12,0	12,0	11,9	11,9	11,8	11,8	11,7	11,7	11,6	11,6	11,6	11,5	11,5	11,4	11,4	9	14,82
13,9	13,8	13,8	13,7	13,7	13,6	13,6	13,5	13,5	13,4	13,4	13,3	13,3	13,2	13,2	13,1	13,1	13,0	13,0	12,9	12,9	12,8	12,8	12,7	12,7	12,6	10	16,47
15,3	15,2	15,2	15,1	15,1	15,0	15,0	14,9	14,8	14,8	14,7	14,7	14,6	14,6	14,5	14,5	14,4	14,3	14,3	14,2	14,2	14,1	14,1	14,0	14,0	13,9	11	18,11
16,7	16,6	16,6	16,5	16,4	16,4	16,3	16,3	16,2	16,1	16,1	16,0	16,0	15,9	15,8	15,8	15,7	15,7	15,6	15,5	15,5	15,4	15,4	15,3	15,2	15,2	12	19,76
18,1	18,0	17,9	17,9	17,8	17,7	17,7	17,6	17,5	17,5	17,4	17,3	17,3	17,2	17,2	17,1	17,0	17,0	16,9	16,8	16,8	16,7	16,6	16,6	16,5	16,4	13	21,41
19,5	19,4	19,3	19,2	19,2	19,1	19,0	19,0	18,9	18,8	18,8	18,7	18,6	18,5	18,5	18,4	18,3	18,3	18,2	18,1	18,1	18,0	17,9	17,8	17,8	17,7	14	23,05
20,8	20,8	20,7	20,6	20,5	20,5	20,4	20,3	20,2	20,2	20,1	20,0	19,9	19,9	19,8	19,7	19,6	19,6	19,5	19,4	19,3	19,3	19,2	19,1	19,0	19,0	15	24,70
22,2	22,2	22,1	22,0	21,9	21,8	21,8	21,7	21,6	21,5	21,4	21,4	21,3	21,2	21,1	21,0	21,0	20,9	20,8	20,7	20,6	20,6	20,5	20,4	20,3	20,2	16	26,35
23,6	23,5	23,5	23,4	23,3	23,2	23,1	23,0	22,9	22,9	22,8	22,7	22,6	22,5	22,4	22,3	22,3	22,2	22,1	22,0	21,9	21,8	21,7	21,7	21,6	21,5	17	28,00
25,0	24,9	24,8	24,7	24,7	24,6	24,5	24,4	24,3	24,2	24,1	24,0	23,9	23,8	23,8	23,7	23,6	23,5	23,4	23,3	23,2	23,1	23,0	22,9	22,9	22,8	18	29,64
26,4	26,3	26,2	26,1	26,0	25,9	25,8	25,7	25,6	25,5	25,5	25,4	25,3	25,2	25,1	25,0	24,9	24,8	24,7	24,6	24,5	24,4	24,3	24,2	24,1	24,0	19	31,29
27,8	27,7	27,6	27,5	27,4	27,3	27,2	27,1	27,0	26,9	26,8	26,7	26,6	26,5	26,4	26,3	26,2	26,1	26,0	25,9	25,8	25,7	25,6	25,5	25,4	25,3	20	32,94
29,2	29,1	29,0	28,9	28,8	28,7	28,6	28,4	28,3	28,2	28,1	28,0	27,9	27,8	27,7	27,6	27,5	27,4	27,3	27,2	27,1	27,0	26,9	26,8	26,7	26,6	21	34,58
30,6	30,5	30,4	30,2	30,1	30,0	29,9	29,8	29,7	29,6	29,5	29,4	29,6	29,1	29,0	28,9	28,8	28,7	28,6	28,5	28,4	28,3	28,2	28,0	27,9	27,8	22	36,23
32,0	31,8	31,7	31,6	31,5	31,4	31,3	31,2	31,0	30,9	30,8	30,7	30,6	30,5	30,4	30,2	30,1	30,0	29,9	29,8	29,7	29,5	29,4	29,3	29,2	29,1	23	37,88
33,4	33,2	33,1	33,0	32,9	32,8	32,6	32,5	32,4	32,3	32,2	32,0	31,9	31,8	31,7	31,6	31,4	31,3	31,2	31,1	30,9	30,8	30,7	30,6	30,5	30,4	24	39,53
34,7	34,6	34,5	34,4	34,2	34,1	34,0	33,9	33,7	33,6	33,5	33,4	33,2	33,1	33,0	32,9	32,7	32,6	32,5	32,4	32,2	32,1	32,0	31,9	31,7	31,6	25	41,17
36,1	36,0	35,9	35,7	35,6	35,5	35,4	35,2	35,1	35,0	34,8	34,7	34,6	34,4	34,3	34,2	34,1	33,9	33,8	33,7	33,5	33,4	33,3	33,1	33,0	32,9	26	42,82
37,5	37,4	37,3	37,1	37,0	36,8	36,7	36,6	36,4	36,3	36,2	36,1	35,9	35,8	35,6	35,5	35,4	35,2	35,1	35,0	34,8	34,7	34,6	34,4	34,3	34,1	27	44,47
38,9	38,8	38,6	38,5	38,4	38,2	38,1	37,9	37,8	37,7	37,5	37,4	37,2	37,1	37,0	36,8	36,7	36,5	36,4	36,3	36,1	36,0	35,8	35,7	35,6	35,4	28	46,11
40,3	40,2	40,0	39,9	39,7	39,6	39,4	39,3	39,1	39,0	38,9	38,7	38,6	38,4	38,3	38,1	38,0	37,8	37,7	37,5	37,4	37,3	37,1	37,0	36,8	36,7	29	47,76
41,7	41,3	41,4	41,2	41,1	40,9	40,8	40,6	40,5	40,3	40,2	40,0	39,9	39,7	39,6	39,4	39,3	39,1	39,0	38,8	38,7	38,5	38,4	38,2	38,1	37,9	30	49,41
43,1	42,9	42,8	42,6	42,5	42,3	42,2	42,0	41,8	41,7	41,5	41,4	41,2	41,1	40,9	40,8	40,6	40,4	40,3	40,1	39,9	39,8	39,7	39,5	39,4	39,2	31	51,06
44,5	44,3	44,2	44,0	43,8	43,7	43,5	43,4	43,2	43,0	42,9	42,7	42,6	42,4	42,2	42,1	41,9	41,8	41,6	41,4	41,3	41,1	41,0	40,8	40,6	40,5	32	52,70
45,9	45,7	45,5	45,4	45,2	45,0	44,9	44,7	44,5	44,4	44,2	44,0	43,9	43,7	43,6	43,4	43,2	43,1	42,9	42,7	42,6	42,4	42,2	42,1	41,9	41,7	33	54,35
47,3	47,1	46,9	46,7	46,6	46,4	46,2	46,1	45,9	45,7	45,6	45,4	45,2	45,0	44,9	44,7	44,5	44,4	44,2	44,0	43,9	43,7	43,5	43,3	43,2	43,0	34	56,00

48,6	48,3	48,3	48,1	47,9	47,8	47,6	47,4	47,2	47,1	46,9	46,7	46,5	46,4	46,2	46,0	45,8	45,7	45,5	45,3	45,1	45,0	44,8	44,6	44,4	44,3	35	57,64
50,0	49,9	49,7	49,5	49,3	49,1	49,0	48,8	48,6	48,4	48,2	48,1	47,9	47,7	47,5	47,3	47,2	47,0	46,8	46,6	46,4	46,3	46,1	45,9	45,7	45,5	36	59,29
51,4	51,2	51,1	50,9	50,7	50,5	50,3	50,1	49,9	49,8	49,6	49,4	49,2	49,0	48,8	48,6	48,5	48,3	48,1	47,9	47,7	47,5	47,4	47,2	47,0	46,8	37	60,94
52,8	52,6	52,4	52,2	52,1	51,9	51,7	51,5	51,3	51,1	50,9	50,7	50,5	50,3	50,2	50,0	49,8	49,6	49,4	49,2	49,0	48,8	48,7	48,4	48,3	48,1	38	62,58
54,2	54,0	53,8	53,6	53,4	53,2	53,0	52,8	52,6	52,4	52,3	52,1	51,9	51,7	51,5	51,3	51,1	50,9	50,7	50,5	50,3	50,1	49,9	49,7	49,5	49,3	39	64,23
55,6	55,4	55,2	55,0	54,8	54,6	54,4	54,2	54,0	53,8	53,6	53,4	53,2	53,0	52,8	52,6	52,4	52,2	52,0	51,8	51,6	51,4	51,2	51,0	50,8	50,6	40	65,88
57,0	56,8	56,6	56,4	56,2	56,0	55,8	55,8	55,5	55,1	54,9	54,7	54,5	54,3	54,1	53,9	53,7	53,5	53,3	53,1	52,9	52,7	52,5	52,3	52,1	51,9	41	67,53
58,4	58,2	58,0	57,7	57,5	57,3	57,1	56,9	56,7	56,5	56,3	56,1	55,9	55,6	55,4	55,2	55,0	54,8	54,6	54,4	54,2	54,0	53,8	53,5	53,3	53,1	42	69,17
59,8	59,5	59,3	59,1	58,9	58,7	58,5	58,3	58,0	57,8	57,6	57,4	57,2	57,0	56,8	56,5	56,3	56,1	55,9	55,7	55,5	55,2	55,0	54,8	54,6	54,4	43	70,82
61,2	60,9	60,7	60,5	60,3	60,1	59,8	59,6	59,4	59,2	59,0	58,7	58,5	58,3	58,1	57,9	57,6	57,4	57,2	57,0	56,8	56,5	56,3	56,1	55,9	55,7	44	72,47
62,5	62,3	62,1	61,9	61,6	61,4	61,2	61,0	60,7	60,5	60,3	60,1	59,8	59,6	59,4	59,2	58,9	58,7	58,5	58,3	58,0	57,8	57,6	57,4	57,1	56,9	45	74,11
63,9	63,7	63,5	63,2	63,0	62,8	62,6	62,3	62,1	61,9	61,6	61,4	61,2	60,9	60,7	60,5	60,3	60,0	59,8	59,6	59,3	59,1	58,9	58,6	58,4	58,2	46	75,76
65,3	65,1	64,9	64,6	64,4	64,1	63,9	63,7	63,4	63,2	63,0	62,7	62,5	62,3	62,0	61,8	61,6	61,3	61,1	60,9	60,6	60,4	60,2	59,9	59,7	59,4	47	77,41
66,7	66,5	66,2	66,0	65,8	65,5	65,3	65,0	64,8	64,6	64,3	64,1	63,8	63,6	63,4	63,1	62,9	62,6	62,4	62,2	61,9	61,7	61,4	61,2	61,0	60,7	48	79,06
68,1	67,9	67,6	67,4	67,1	66,9	66,6	66,4	66,1	65,9	65,7	65,4	65,2	64,9	64,7	64,4	64,2	63,9	63,7	63,4	63,2	63,0	62,7	62,5	62,2	62,0	49	80,70
69,5	69,2	69,0	68,7	68,5	68,2	68,0	67,7	67,5	67,2	67,0	66,7	66,5	66,2	66,0	65,7	65,5	65,2	65,0	64,7	64,5	64,2	64,0	63,7	63,5	63,2	50	82,35
70,9	70,6	70,4	70,1	69,9	69,6	69,4	69,1	68,8	68,6	68,3	68,1	67,8	67,6	67,3	67,1	66,8	66,5	66,3	66,0	65,8	65,5	65,3	65,0	64,8	64,5	51	84,00
72,3	72,0	71,8	71,5	71,2	71,0	70,7	70,5	70,2	69,9	69,7	69,4	69,2	68,9	68,6	68,4	68,1	67,9	67,6	67,3	67,1	66,8	66,6	66,3	66,0	65,8	52	85,64
73,7	73,4	73,1	72,9	72,6	72,3	72,1	71,8	71,5	71,3	71,0	70,7	70,5	70,2	70,0	69,7	69,4	69,2	68,9	68,6	68,4	68,1	67,8	67,6	67,3	67,0	53	87,29
75,1	74,8	74,5	74,2	74,0	73,7	73,4	73,2	72,9	72,6	72,4	72,1	71,8	71,5	71,3	71,0	70,7	70,5	70,2	69,9	69,7	69,4	69,1	68,8	68,6	68,3	54	88,94
76,4	76,2	75,9	75,6	75,3	75,1	74,8	74,5	74,2	74,0	73,7	73,4	73,1	72,9	72,6	72,3	72,0	71,8	71,5	71,2	70,9	70,7	70,4	70,1	69,8	69,6	55	90,59
77,8	77,6	77,3	77,0	76,7	76,4	76,2	75,9	75,6	75,3	75,0	74,8	74,5	74,2	73,9	73,6	73,4	73,1	72,8	72,5	72,2	72,0	71,7	71,4	71,1	70,8	56	92,23
79,2	79,0	78,7	78,4	78,1	77,8	77,5	77,2	76,9	76,7	76,4	76,1	75,8	75,5	75,2	74,9	74,7	74,4	74,1	73,8	73,5	73,2	73,0	72,7	72,4	72,1	57	93,88
80,6	80,3	80,0	79,7	79,5	79,2	78,9	78,6	78,3	78,0	77,7	77,4	77,1	76,8	76,6	76,3	76,0	75,7	75,4	75,1	74,8	74,5	74,2	73,9	73,7	73,4	58	95,53
82,0	81,7	81,4	81,1	80,8	80,5	80,2	79,9	79,6	79,3	79,1	78,8	78,5	78,2	77,9	77,6	77,3	77,0	76,7	76,4	76,1	75,8	75,5	75,2	74,9	74,6	59	97,17
83,4	83,1	82,8	82,5	82,2	81,9	81,6	81,3	81,0	80,7	80,4	80,1	79,8	79,5	79,2	78,9	78,6	78,3	78,0	77,7	77,4	77,1	76,8	76,5	76,2	75,9	60	98,82
84,8	84,5	84,2	83,9	83,6	83,3	83,0	82,6	82,3	82,0	81,7	81,4	81,1	80,8	80,5	80,2	79,9	79,6	79,3	79,0	78,7	78,4	78,1	77,8	77,5	77,2	61	100,47
86,2	85,9	85,6	85,2	84,9	84,6	84,3	84,0	83,7	83,4	83,1	82,8	82,5	82,1	81,8	81,5	81,2	80,9	80,6	80,3	80,0	79,7	79,4	79,0	78,7	78,4	62	102,12
87,6	87,2	86,9	86,5	86,3	86,0	85,7	85,4	85,0	84,7	84,4	84,1	83,8	83,5	83,2	82,8	82,5	82,2	81,9	81,6	81,3	80,9	80,6	80,3	80,0	79,7	63	103,76
89,0	88,6	88,3	88,0	87,7	87,4	87,0	86,7	86,4	86,1	85,8	85,4	85,1	84,8	84,5	84,2	83,8	83,5	83,2	82,9	82,6	82,2	81,9	81,6	81,3	81,0	64	105,41
90,3	90,0	89,7	89,4	89,0	88,7	88,4	88,1	87,7	87,4	87,1	86,8	86,4	86,1	85,8	85,5	85,1	84,8	84,5	84,2	83,8	83,5	83,2	82,9	82,5	82,2	65	107,06
91,7	91,4	91,1	90,7	90,4	90,1	89,8	89,4	89,1	88,8	88,4	88,1	87,8	87,4	87,1	86,8	86,5	86,1	85,8	85,5	85,1	84,8	84,5	84,1	83,8	83,5	66	108,70
93,1	92,8	92,5	92,1	91,8	91,4	91,1	90,8	90,4	90,1	89,8	89,4	89,1	88,8	88,4	88,1	87,8	87,4	87,1	86,8	86,4	86,1	85,8	85,4	85,1	84,8	67	110,35
94,5	94,2	93,8	93,5	93,2	92,8	92,5	92,1	91,8	91,5	91,1	90,8	90,4	90,1	89,8	89,4	89,1	88,7	88,4	88,1	87,7	87,4	87,0	86,7	86,4	86,0	68	112,00
95,9	95,6	95,2	94,9	94,5	94,1	93,8	93,5	93,1	92,8	92,5	92,1	91,8	91,4	91,1	90,7	90,4	90,0	89,7	89,3	89,0	88,7	88,3	88,0	87,6	87,3	69	113,64
97,3	96,9	96,6	96,2	95,9	95,5	95,2	94,8	94,5	94,1	93,8	93,4	93,1	92,7	92,4	92,0	91,7	91,3	91,0	90,6	90,3	89,9	89,6	89,2	88,9	88,5	70	115,29
98,7	98,3	98,0	97,6	97,3	96,9	96,6	96,2	95,8	95,5	95,1	94,8	94,4	94,1	93,7	93,4	93,0	92,6	92,3	91,9	91,6	91,2	90,9	90,5	90,2	89,8	71	116,94
100,1	99,7	99,4	99,0	98,6	98,3	97,9	97,6	97,2	96,8	96,5	96,1	95,8	95,4	95,0	94,7	94,3	94,0	93,6	93,2	92,9	92,5	92,2	91,8	91,4	91,1	72	118,59
101,5	101,1	100,7	100,4	100,0	99,6	99,3	98,9	98,5	98,2	97,8	97,4	97,1	96,7	96,4	96,0	95,6	95,3	94,9	94,5	94,2	93,8	93,4	93,1	92,7	92,3	73	120,23
102,9	102,5	102,1	101,7	101,4	101,0	100,6	100,3	99,9	99,5	99,2	98,8	98,4	98,0	97,7	97,3	96,9	96,6	96,2	95,8	95,5	95,1	94,7	94,3	94,0	93,6	74	121,88
104,2	103,9	103,5	103,1	102,7	102,4	102,0	101,6	101,2	100,9	100,5	100,1	99,7	99,4	99,0	98,6	98,2	97,9	97,5	97,1	96,7	96,4	96,0	95,6	95,2	94,9	75	123,53
105,6	105,3	104,9	104,5	104,1	103,7	103,4	103,0	102,6	102,2	101,8	101,5	101,1	100,7	100,3	99,9	99,6	99,2	98,8	98,4	98,0	97,7	97,3	96,9	96,5	96,1	76	125,17
107,0	106,6	106,3	105,9	105,5	105,1	104,7	104,3	103,9	103,6	103,2	102,8	102,4	102,0	101,6	101,2	100,9	100,5	100,1	99,7	99,3	98,9	98,6	98,2	97,8	97,4	77	126,82
108,4	108,0	107,6	107,2	106,9	106,5	106,1	105,7	105,3	104,9	104,5	104,1	103,7	103,3	103,0	102,6	102,2	101,8	101,4	101,0	100,6	100,2	99,8	99,4	99,1	98,7	78	128,47
109,8	109,4	109,0	108,6	108,2	107,8	107,4	107,0	106,6	106,2	105,9	105,5	105,1	104,7	104,3	103,9	103,5	103,1	102,7	102,3	101,9	101,5	101,1	100,7	100,3	99,9	79	130,12
111,2	110,8	110,4	110,0	109,6	109,2	108,8	108,4	108,0	107,6	107,2	106,8	106,4	106,0	105,6	105,2	104,8	104,4	104,0	103,6	103,2	102,8	102,4	102,0	101,6	101,2	80	131,76
112,6	112,2	111,8	111,4	111,0	110,6	110,2	109,7	109,3	108,9	108,5	108,1	107,7	107,3	106,9	106,5	106,1	105,7	105,3	104,9	104,6	104,1	103,7	102,2	102,9	102,5	81	133,41
114,0	113,6	113,2	112,7	112,3	111,9	111,5	111,1	110,7	110,3	109,9	109,5	109,1	108,6	108,2	107,8	107,4	107,0	106,6	106,2	105,9	105,4	105,0	101,5	104,1	103,7	82	135,06
115,4	114,9	114,5	114,1	113,7	113,3	112,9	112,5	112,0	111,6	111,2	110,8	110,4	110,0	109,6	109,1	108,7	108,3	107,9	107,5	107,2	106,6	106,2	103,8	105,4	105,0	83	136,70
116,8	116,3	115,9	115,5	115,1	114,7	114,2	113,8	113,4	113,0	112,6	112,1	111,7	111,3	110,9	110,5	110,0	109,6	109,2	108,8	108,5	107,9	107,5	107,1	106,7	106,3	84	138,35
118,1	117,7	117,3	116,9	116,4	116,0	115,6	115,2	114,7	114,3	113,9	113,5	113,0	112,6	112,2	111,8	111,3	110,9	110,5	110,1	109,7	109,2	108,8	108,4	107,9	107,5	85	140,00
119,5	119,1	118,7	118,2	117,8	117,4	117,0	116,5	116,1	115,7	115,2	114,8	114,4	113,9	113,5	113,1	112,7	112,2	111,8	111,4	111,0	110,5	110,1	109,6	109,2	108,8	86	141,65

SOMMES OU DIFFÉRENCES DES NOTATIONS DIRECTES ET INVERSES, CES DERNIÈRES ÉTANT PRISES A LA TEMPÉRATURE DE																										TITRES cherchés	
10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°	31°	32°	33°	34°	35°	par poids A	par vol. B
120,9	120,5	120,1	119,6	119,2	118,7	118,3	117,9	117,4	117,0	116,6	116,1	115,7	115,3	114,8	114,4	114,0	113,5	113,1	112,7	112,3	111,8	111,4	110,9	110,5	110,0	87	143,29
122,3	121,9	121,4	121,0	120,6	120,1	119,7	119,2	118,8	118,4	117,9	117,5	117,0	116,6	116,2	115,7	115,3	114,8	114,4	114,0	113,6	113,1	112,6	112,2	111,8	111,3	88	144,94
123,7	123,2	122,8	122,4	121,9	121,5	121,0	120,6	120,1	119,7	119,3	118,8	118,4	117,9	117,5	117,0	116,6	116,1	115,7	115,2	114,9	114,4	113,9	113,5	113,0	112,6	89	146,59
125,1	124,6	124,2	123,7	123,3	122,8	122,4	121,9	121,5	121,0	120,6	120,1	119,7	119,2	118,8	118,3	117,9	117,4	117,0	116,5	116,2	115,6	115,2	114,7	114,3	113,9	90	148,23
126,5	126,0	125,6	125,1	124,7	124,2	123,8	123,3	122,8	122,4	121,9	121,5	121,0	120,6	120,1	119,7	119,2	118,7	118,3	117,8	117,5	116,9	116,5	116,0	115,6	115,1	91	149,88
127,9	127,4	127,0	126,5	126,0	125,6	125,1	124,7	124,2	123,7	123,3	122,8	122,4	121,9	121,4	121,0	120,5	120,1	119,6	119,1	118,8	118,2	117,8	117,3	116,8	116,4	92	151,53
129,3	128,8	128,3	127,9	127,4	126,9	126,5	126,0	125,5	125,1	124,6	124,1	123,7	123,2	122,8	122,3	121,8	121,4	120,9	120,4	120,1	119,5	119,0	118,6	118,1	117,6	93	153,18
130,7	130,2	129,7	129,2	128,8	128,3	127,8	127,4	126,9	126,4	126,0	125,5	125,0	124,5	124,1	123,6	123,1	122,7	122,2	121,7	121,4	120,8	120,3	119,8	119,4	118,9	94	154,82
132,0	131,6	131,1	130,6	130,1	129,7	129,2	128,7	128,2	127,8	127,3	126,8	126,3	125,9	125,4	124,9	124,4	124,0	123,5	123,0	122,6	122,1	121,6	121,1	120,6	120,2	95	156,47
133,4	133,0	132,5	132,0	131,5	131,0	130,6	130,1	129,6	129,1	128,6	128,2	127,7	127,2	126,7	126,2	125,8	125,3	124,8	124,3	123,9	123,4	122,9	122,4	121,9	121,4	96	158,12
134,8	134,3	133,9	133,4	132,9	132,4	131,9	131,4	130,9	130,5	130,0	129,5	129,0	128,5	128,0	127,5	127,1	126,6	126,1	125,6	125,2	124,6	124,2	123,7	123,2	122,7	97	159,76
136,2	135,7	135,2	134,7	134,3	133,8	133,3	132,8	132,3	131,8	131,3	130,8	130,3	129,8	129,4	128,9	128,4	127,9	127,4	126,9	126,5	125,9	125,4	124,9	124,5	124,0	98	161,41
137,6	137,1	136,6	136,1	135,6	135,1	134,6	134,1	133,6	133,1	132,7	132,2	131,7	131,2	130,7	130,2	129,7	129,2	128,7	128,2	127,8	127,2	126,7	126,2	125,7	125,2	99	163,06
139,0	138,5	138,0	137,5	137,0	136,5	136,0	135,5	135,0	134,5	134,0	133,5	133,0	132,5	132,0	131,5	131,0	130,5	130,0	129,5	129,0	128,5	128,0	127,5	127,0	126,5	100	164,71
140,4	139,9	139,4	138,9	138,4	137,9	137,4	136,8	136,3	135,8	135,3	134,8	134,3	133,8	133,3	132,8	132,3	131,8	131,3	130,8	130,3	129,8	129,3	128,8	128,3	127,8	101	166,35
141,8	141,3	140,8	140,2	139,7	139,2	138,7	138,2	137,7	137,2	136,7	136,2	135,7	135,1	134,6	134,1	133,6	133,1	132,6	132,1	131,6	131,1	130,6	130,0	129,5	129,0	102	168,00
143,2	142,6	142,1	141,6	141,1	140,6	140,1	139,6	139,0	138,5	138,0	137,5	137,0	136,5	136,0	135,4	134,9	134,4	133,9	133,4	132,9	132,3	131,8	131,3	130,8	130,3	103	169,65
144,6	144,0	143,5	143,0	142,5	142,0	141,4	140,9	140,4	139,9	139,4	138,8	138,3	137,8	137,3	136,8	136,2	135,7	135,2	134,7	134,2	133,6	133,1	132,6	132,1	131,6	104	171,29
145,9	145,4	144,9	144,4	143,8	143,3	142,8	142,3	141,7	141,2	140,7	140,2	139,6	139,1	138,6	138,1	137,5	137,0	136,5	136,0	135,4	134,9	134,4	133,9	133,3	132,8	105	172,94
147,3	146,8	146,3	145,7	145,2	144,7	144,2	143,6	143,1	142,6	142,0	141,5	141,0	140,5	139,9	139,4	138,9	138,3	137,8	137,3	136,7	136,2	135,7	135,1	134,6	134,1	106	174,59
148,7	148,2	147,7	147,1	146,6	146,0	145,5	145,0	144,5	143,9	143,4	142,8	142,3	141,8	141,2	140,7	140,2	139,6	139,1	138,6	138,0	137,5	137,0	136,4	135,9	135,3	107	176,23
150,1	149,6	149,0	148,5	148,0	147,4	146,9	146,3	145,8	145,3	144,7	144,2	143,6	143,1	142,6	142,0	141,5	140,9	140,4	139,9	139,3	138,8	138,2	137,7	137,2	136,6	108	177,88
151,5	151,0	150,4	149,9	149,3	148,8	148,2	147,7	147,1	146,6	146,1	145,5	145,0	144,4	143,9	143,3	142,8	142,2	141,7	141,1	140,6	140,1	139,5	139,0	138,4	137,9	109	179,53
152,9	152,3	151,8	151,2	150,7	150,1	149,6	149,0	148,5	147,9	147,4	146,8	146,3	145,7	145,2	144,6	144,1	143,5	143,0	142,4	141,9	141,3	140,8	140,2	139,7	139,1	110	181,18
154,3	153,7	153,2	152,6	152,1	151,5	151,0	150,4	149,8	149,3	148,7	148,2	147,6	147,1	146,5	146,0	145,4	144,8	144,3	143,7	143,2	142,6	142,1	141,5	141,0	140,4	111	182,82
155,7	155,1	154,6	154,0	153,4	152,9	152,3	151,8	151,2	150,6	150,1	149,5	149,0	148,4	147,8	147,3	146,7	146,2	145,6	145,0	144,5	143,9	143,4	142,8	142,2	141,7	112	184,47
157,1	156,5	155,9	155,4	154,8	154,2	153,7	153,1	152,5	152,0	151,4	150,8	150,3	149,7	149,2	148,6	148,0	147,5	146,9	146,3	145,8	145,2	144,6	144,1	143,5	142,9	113	186,12
158,5	157,9	157,3	156,7	156,2	155,6	155,0	154,5	153,9	153,3	152,8	152,2	151,6	151,0	150,5	149,9	149,3	148,8	148,2	147,6	147,1	146,5	145,9	145,3	144,8	144,2	114	187,76
159,8	159,3	158,7	158,1	157,5	157,0	156,4	155,8	155,2	154,7	154,1	153,5	152,9	152,4	151,8	151,2	150,6	150,1	149,5	148,9	148,3	147,8	147,2	146,6	146,0	145,5	115	189,41
161,2	160,6	160,1	159,5	158,9	158,3	157,8	157,2	156,6	156,0	155,4	154,9	154,3	153,7	153,1	152,5	152,0	151,4	150,8	150,2	149,6	149,1	148,5	147,9	147,3	146,7	116	191,06
162,6	162,0	161,5	160,9	160,3	159,7	159,0	158,5	157,9	157,4	156,9	156,2	155,6	155,0	154,4	153,8	153,3	152,7	152,1	151,5	150,9	150,3	149,8	149,2	148,6	148,0	117	192,71
164,0	163,4	162,8	162,2	161,7	161,1	160,5	159,9	159,3	158,7	158,1	157,5	156,9	156,3	155,8	155,2	154,6	154,0	153,4	152,8	152,2	151,6	151,0	150,4	149,9	149,3	118	194,35
165,4	164,8	164,2	163,6	163,0	162,4	161,8	161,2	160,6	160,0	159,5	158,9	158,3	157,7	157,1	156,5	155,9	155,3	154,7	154,1	153,5	152,9	152,3	151,7	151,1	150,5	119	196,00
166,8	166,2	165,6	165,0	164,4	163,8	163,2	162,6	162,0	161,4	160,8	160,2	159,6	159,0	158,4	157,8	157,2	156,6	156,0	155,4	154,8	154,2	153,6	153,0	152,4	151,8	120	197,65
168,2	167,6	167,0	166,4	165,8	165,2	164,6	163,9	163,3	162,7	162,1	161,5	160,9	160,3	159,7	159,1	158,5	157,9	157,3	156,7	156,1	155,5	154,9	154,3	153,7	153,1	121	199,29
169,6	169,0	168,4	167,7	167,1	166,5	165,9	165,3	164,7	164,1	163,5	162,9	162,3	161,6	161,0	160,4	159,8	159,2	158,6	158,0	157,4	156,8	156,2	155,5	154,9	154,3	122	200,94
171,0	170,3	169,7	169,1	168,5	167,9	167,3	166,7	166,0	165,4	164,8	164,2	163,6	163,0	162,4	161,7	161,1	160,5	159,9	159,3	158,7	158,0	157,4	156,8	156,2	155,6	123	202,59
172,4	171,7	171,1	170,5	169,9	169,3	168,6	168,0	167,4	166,8	166,2	165,5	164,9	164,3	163,7	163,1	162,4	161,8	161,2	160,6	160,0	159,3	158,7	158,1	157,5	156,9	124	204,24
173,7	173,1	172,5	171,9	171,2	170,6	170,0	169,4	168,7	168,1	167,5	166,9	166,2	165,6	165,0	164,4	163,7	163,1	162,5	161,9	161,2	160,6	160,0	159,4	158,7	158,1	125	205,88
175,1	174,5	173,9	173,2	172,6	172,0	171,4	170,7	170,1	169,5	168,8	168,2	167,6	166,9	166,3	165,7	165,1	164,4	163,8	163,2	162,5	161,9	161,3	160,6	160,0	159,4	126	207,53
176,5	175,9	175,3	174,6	174,0	173,3	172,7	172,1	171,4	170,8	170,2	169,5	168,9	168,3	167,6	167,0	166,4	165,7	165,1	164,5	163,8	163,2	162,6	161,9	161,3	160,6	127	209,18
177,9	177,3	176,6	176,0	175,4	174,7	174,1	173,4	172,8	172,2	171,5	170,9	170,2	169,6	169,0	168,3	167,7	167,0	166,4	165,8	165,1	164,5	163,8	163,2	162,6	161,9	128	210,82
179,3	178,7	178,0	177,4	176,7	176,1	175,4	174,8	174,1	173,5	172,9	172,2	171,6	170,9	170,3	169,6	169,0	168,3	167,7	167,0	166,4	165,8	165,1	164,5	163,8	163,2	129	212,47
180,7	180,0	179,4	178,7	178,1	177,4	176,8	176,1	175,5	174,8	174,2	173,5	172,9	172,2	171,6	170,9	170,3	169,6	169,0	168,3	167,7	167,0	166,4	165,7	165,1	164,4	130	214,21

Essais de 50 échantillons de sucres bruts exotiques classés par nuances depuis la plus sombre jusqu'à la plus blanche.

NUMÉROS des échantillons.	LIEUX de provenance.	NUANCES.	QUANTITÉS de sucre réel.	NUMÉROS des échantillons.	LIEUX de provenance.	NUANCES.	QUANTITÉS de sucre réel.
			p. 0/0				p. 0/0
1	Brésil. . . .	Brun foncé. . .	81	26	Bourbon. . . .	Jaunâtre clair.	91
2	Martinique. .	Id.	80	27	Martinique . .	Id. . . .	89
3	Bourbon. . .	Brun jaune. . .	81,5	28	La Havane. . .	Id. . . .	90
4	Surinam. . .	Id.	87	29	Id. . . .	Id. . . .	93
5	Brésil. . . .	Id.	84	30	Id. . . .	Id. . . .	91
6	Bourbon. . .	Rougeâtre. . . .	84	31	Guadeloupe. .	Id. . . .	88,5
7	Java.	Id.	88,5	32	Bourbon. . .	Id. . . .	93
8	Bourbon . .	Gris sombre . .	84	33	Guadeloupe. .	Id. . . .	85,5
9	Guadeloupe.	Id.	83	34	Id. . . .	Id. . . .	92
10	Java.	Rougeâtre clair.	81	35	Id. . . .	Id. . . .	94
11	Bourbon. . .	Id.	91,5	36	Id. . . .	Id. . . .	94,5
12	Égypte. . . .	Id.	86	37	Id. . . .	Id. . . .	95
13	Brésil. . . .	Id.	82	38	Bourbon. . . .	Id. . . .	95
14	Id.	Id.	86	39	La Havane . .	Id. . . .	96,5
15	Surinam. . .	Brun clair. . . .	91	40	Bourbon. . . .	Id. . . .	96
16	Guadeloupe.	Brun jaunâtre. .	87	41	Guadeloupe. .	Id. . . .	94
17	Surinam. . .	Id.	91,5	42	Id. . . .	Id. . . .	95
18	Bourbon. . .	Gris jaunâtre. .	90,5	43	Marie-Galante.	Id. . . .	95
19	Martinique. .	Id.	86	44	Guadeloupe. .	Id. . . .	95
20	Id.	Id.	89	45	Id. . . .	Gris très clair.	96
21	Id.	Id.	89,5	46	Id. . . .	Id. . . .	96,5
22	Id.	Jaunâtre	90,5	47	Id. . . .	Id. . . .	97
23	Brésil. . . .	Id.	92	48	Bourbon. . . .	Presque blanc.	96,5
24	Guadeloupe.	Id.	83	49	Guadeloupe. .	Id. . . .	99
25	Id.	Jaune rougeâtre	90	50	Nouv.-Orléans	Blanc.	100

Essais de betteraves.

LIEUX DE CULTURE.	ESPÈCES.	Poids des racines.	Dates de l'arrachage.	Dates des essais.	Sections des racines.	Densités des jus à +15° températ.	Notations directes des jus.	NOTATIONS indirectes. Tempéra-ture.	Déviation.	Sommes des inversions.	Sucre contenu dans 1 lit. de jus.
		gr.	1847	1847							gr.
Verrières (Seine-et-O.)	Jaune d'Allemagne.	300	3 sept.	8 sept.	Totalité.	103,1	33,33	18°	8,25	41	51.06
—	—	300	id.	id.	id.	104,6	60,3	20	17,60	78,1	93,33
—	—	300	id.	9 sept.	id.	104.6	60,5	18	17,03	77,53	93,88
—	Disette à peau rouge.	300	id.	id.	id.	106,7	94 6	21	27,5	122,1	151,53
—	—	400	id.	id.	id.	103.3	77	22	20,9	97,9	121,88
—	Blanche . . .	410	14 sep.	16 sep.	id.	103,9	84.7	22	22	106.7	151,76
—	—	280	id.	17 sep.	id.	106.3	89,65	22	23,3	114,93	141,65
—	Disette. . . .	300	id.	id.	id.	103,5	77	21	23	100	123,33
—	Jaune d'Allemagne.	330	id.	18 sep.	id.	104,3	58,3	20	13,75	72,05	88,94
—	—	330	id.	19 sep.	id.	104,8	60,5	18	17,6	78,1	93,33
—	Blanche . . .	830	30 sep.	2 oct.	id.	104,6	59,4	23	14,85	74,25	92,25
—	—	214	id.	3 oct.	id.	106,7	88	18	26,4	114,4	140
—	Jaune d'Allemagne.	600	id.	id.	id.	104.6	67,8	20	17,6	84,4	100,47
—	—	250	id.	id.	id.	103	66,33	23	20,9	87,4	108,70
—	Disette. . . .	500	id.	4 oct.	id.	106	83,8	18	26,93	112,73	138,53
—	—	400	id.	id.	id.	106,1	86.33	21	27,5	113,83	140
Santes (Nord)	Blanche . . .	1,300	1 nov.	3 nov.	Centre .	103	61.6	16	18,7	80,3	97.17
—	Meme racine	1,300	id.	id.	Tete. . .	103,2	62.7	13	20	83,7	100,47
Verrières Seine-et-O.)	Blanche . . .	200	10 nov.	12 nov.	Centre .	105,6	64,9	17	25,65	88,53	107,06
—	—	200	id.	18 nov.	Tête. . .	106	81.4	17	27.3	108,9	131.76
Santes (Nord)	Jaune	1,300	15 déc.	16 déc.	Tête. . .	103,4	63,8	12	18.15	81.95	97.17
—	Même racine	1,300	id.	id.	Centre .	103.4	68.2	14	19,8	88	105,41
—	Blanche . . .	1,300	id.	id.	Tête. . .	106	84.4	17	23,3	106.7	130.12
—	Meme racine	1,300	id.	id.	Centre .	105,8	73,9	22	23,3	101,2	123,17
			1848	1848							
—	Blanche . . .	1,300	1 janv.	3 janv.	Tête. . .	104,7	53,33	17	13,93	71.3	87,29
—	Même racine	1,300	id.	id.	Centre .	103	66	13	21,45	87.45	105,41
—	Jaune	1,300	id.	3 janv.	Tête. . .	103,2	63.23	14	18,70	81,93	98.82
—	Même racine	1,300	id.	id.	Centre .	103,4	68,73	13	20,33	89,10	107,06
Lisandré Côtes-du-N.)	Blanche . . .	1,300	13 id.	23 id.	Totalité.	103 4	27.5	13	9,9	37.4	44.47
—	Rose.	1,000	id	id.	id.	103,5	56.1	10	22	78,1	92,25
Santes (Nord)	Blanche . . .	1,700	18 id.	20 id.	Tête. . .	103	37.2	10	17,6	74,8	88.94
—	Même racine	1,700	id.	id.	Centre .	103.4	69.3	10	23,1	92.4	108.70
—	Jaune	1,300	id.	26 id.	Tête. . .	104,6	48.4	13	13,2	61,6	74,11
—	Même racine	1,300	id.	id.	Tête. . .	104,6	36,1	10	17,5	73,6	88,94

GOMMES.

On désigne sous le nom de *gommes*, des substances neutres solubles dans l'eau, qui se gonflent considérablement dans ce liquide, sont insolubles dans l'alcool et l'éther, et toujours incristallisables.

Les gommes produisent en outre de l'acide mucique, lorsqu'on les traite par l'acide azotique.

Les gommes qui ont été principalement examinées par M. Guérin peuvent se diviser en trois espèces : l'*arabine*, la *cérasine* et la *bassorine*.

Arabine. Cette espèce de gomme est la plus importante. Séchée à 100°, elle a pour composition $C^{12}H^{11}O^{11}$; lorsqu'on la chauffe à 130°, elle perd 1 équivalent d'eau ; elle devient alors isomérique avec l'amidon, et a pour composition $C^{12}H^{10}O^{10}$. Elle se présente en fragments irréguliers, d'une cassure brillante et conchoïde; elle est insipide, inodore, soluble dans l'eau presque en toutes proportions; sa dissolution est visqueuse; elle est insoluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité est de 1,4. Elle contient ordinairement 2 ou 3 centièmes de principes inorganiques.

La dissolution d'arabine laisse, après son évaporation, un vernis brillant; mise en certaine proportion dans l'encre, elle s'oppose à la précipitation du gallate et du tannate de fer ; elle est précipitée de sa dissolution par le sous-acétate de plomb, le sulfate de peroxide de fer et l'azotate de protoxide de mercure. Une dissolution concentrée d'arabine se prend en masse gélatineuse lorsqu'on la broie avec le quart de son poids de borax. Plusieurs sels à réaction alcaline produisent le même phénomène.

Les acides transforment d'abord l'arabine en dextrine et ensuite en glucose.

La gomme arabique est formée d'arabine presque pure.

Cérasine. Cette substance se trouve mêlée à l'arabine, dans la gomme des cerisiers, des amandiers, des pruniers. Elle paraît insoluble dans l'eau froide, et se transforme en arabine par l'ébullition dans l'eau ; elle est isomérique avec l'arabine et ne précipite pas le sulfate de peroxide de fer.

Bassorine. Ce corps est abondant dans la gomme adragante, et s'y trouve toujours mélangé à une certaine quantité d'amidon ; il a la propriété de se gonfler considérablement dans l'eau et de former un mucilage. Il peut être représenté dans sa composition par du charbon et de l'eau.

La bassorine se transforme en arabine par l'ébullition dans l'eau et donne de l'acide mucique, quand on la traite par l'acide azotique.

On peut extraire de la graine de lin, des pepins de coing, de la mauve, de la guimauve, de la bourrache, etc., des corps qui, comme la bassorine, forment dans l'eau froide une sorte d'empois : ces *mucilages* ne doivent pas être considérés comme formés de principes immédiats purs ; on peut toujours en retirer de l'amidon et une certaine proportion des gommes dont nous venons de donner les caractères.

ACIDE MUCIQUE. $C^{12}H^{8}O^{14},2HO$.

On obtient l'acide mucique en faisant bouillir une partie de gomme avec quatre parties d'acide azotique d'une densité de 1,35, étendu du quart de son poids d'eau. La liqueur abandonne par le refroidissement des cristaux d'acide mucique. Cet acide doit être purifié, car il retient

toujours du mucate de chaux : on doit le combiner à de la potasse, le précipiter par un acide, et le purifier ensuite par cristallisation.

La gomme n'est pas la seule substance qui puisse produire cet acide, car le sucre de lait et la pectine se transforment aussi en acide mucique sous l'influence de l'acide azotique. La formation de cet acide est presque toujours accompagnée de celle de l'acide oxalique.

L'acide mucique est blanc, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans 6 parties d'eau bouillante et insoluble dans l'alcool. L'acide sulfurique le dissout en se colorant en rouge cramoisi.

Lorsqu'on le fait bouillir dans l'eau, il s'hydrate, éprouve une modification isomérique et se transforme en un acide plus soluble et plus énergique que l'acide mucique; dans cet état, il forme des sels différents des mucates; il cristallise en table à base carrée.

L'acide mucique est un acide bibasique; quelques mucates cristallisent avec facilité.

Voici, d'après Hagen, la composition de plusieurs mucates :

Mucate de potasse.	$(KO)^2,C^{12}H^8O^{14} + aq.$
Bimucate de potasse.	$KO,C^{12}H^8O^{14} + 2aq.$
Mucate de soude	$(NaO)^2,C^{12}H^8O^{14} + 9aq.$
. . . .	$(NaO)^2,C^{12}H^8O^{14} + aq.$
Mucate de magnésie	$(MgO)^2,C^{12}H^8O^{14} + 4aq.$
Mucate de chaux	$(CaO)^2,C^{12}H^8O^{14} + 3aq.$
Mucate de baryte.	$(BaO)^2,C^{12}H^8O^{14} + 3aq.$
Mucate de cuivre.	$(CuO)^2,C^{12}H^8O^{14} + aq.$
Mucate de plomb.	$(PbO)^2,C^{12}H^8O^{14} + 2aq.$
Mucate de plomb à 150°.	$(PbO)^2,C^{12}H^8O^{14}$
Mucate d'argent	$(AgO)^2,C^{12}H^8O^{14}$

ÉTHER MUCIQUE. $(C^4H^5O)^2,C^{12}H^8O^{14}$.

La dissolution de l'acide mucique dans l'acide sulfurique concentré, mêlée à de l'alcool, donne par le refroidissement une masse cristalline qui, comprimée et reprise par l'alcool bouillant, laisse déposer des cristaux d'éther mucique. Cet éther se présente en beaux prismes tétraèdres d'une limpidité parfaite. Ils sont fusibles à 158°, insolubles dans l'éther, très solubles dans l'eau bouillante, d'où ils se séparent par le refroidissement. M. Malaguti a obtenu aussi l'*acide mucovinique*.

L'éther mucique de l'esprit de bois est cristallisable et se prépare comme l'éther mucique de l'alcool.

ACIDE PYROMUCIQUE. $C^{10}H^{3}O^{5},HO$.

Lorsqu'on soumet l'acide mucique à la distillation, il perd de l'eau, de l'acide carbonique, et se change en acide pyromucique, selon l'équation :

$$C^{12}H^{8}O^{14},2HO = C^{10}H^{3}O^{5},HO + 2CO^{2} + 2HO.$$

L'*éther pyromucique* $C^{4}H^{5}O,C^{10}H^{3}O^{5}$ peut être obtenu en traitant par le gaz acide chlorhydrique une dissolution alcoolique d'acide pyromucique. Il cristallise en prismes à base rhomboïdale, incolores, transparents, gras au toucher, d'une odeur aromatique. Il fond à 34°, bout à 210°, et distille sans subir la moindre altération. L'équivalent $C^{4}H^{5}O,C^{10}H^{3}O^{5}$ représente 4 volumes d'éther pyromucique (Malaguti).

L'éther pyromucique absorbe directement son poids de chlore sans perdre d'hydrogène et donne l'éther chloropyromucique $C^{4}H^{5}O,C^{10}H^{3}O^{5}Cl^{4}$.

MUCAMIDE. PYROMUCAMIDE. PYROMUCAMIDE BIAMIDÉE.

L'éther mucique, mis en contact avec l'ammoniaque liquide, se transforme sur-le-champ en mucamide, qui est blanche, légèrement soluble dans l'eau bouillante.

A + 220°, le mucate d'ammoniaque se ramollit, se colore, dégage de l'acide carbonique, de l'eau, du carbonate d'ammoniaque, de l'acide pyromucique, une amide particulière, la *pyromucamide biamidée*, et laisse un résidu de charbon et de *paracyanogène*.

A 200°, la mucamide brunit ; à 208°, elle dégage de l'eau ; à 220°, elle se ramollit, fond et donne de la pyromucamide biamidée, de l'acide pyromucique, de l'acide carbonique et du carbonate d'ammoniaque ; à 240°, la décomposition est terminée ; le résidu est composé de charbon et de paracyanogène.

La pyromucamide biamidée cristallise en lames hexagonales et octogonales, solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau froide, fusibles à 150° et d'une saveur extrêmement sucrée.

La pyromucamide cristallise en prismes droits à quatre pans, à base rectangulaire, solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau, fusibles à 130°, d'une saveur à peine sucrée.

SAPONINE. $C^{26}H^{23}O^{16}$.

Cette substance a été découverte par M. Bussy, dans la saponaire d'Égypte. La saponine paraît être assez répandue dans le règne végétal ; MM. Boutron et Henry l'ont trouvée en effet dans l'écorce du *quillaia saponaria ;* elle existe aussi en quantité considérable dans le marron d'Inde (Fremy). M. Bussy a obtenu la saponine en traitant la saponaire

d'Égypte pulvérisée, par l'alcool à 90° bouillant; la saponine se précipite par le refroidissement sous la forme de flocons blancs.

La saponine est blanche, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, et cristallisable. Sa dissolution mousse comme celle du savon; elle ne trouble pas l'acétate neutre de plomb, mais elle est précipitée complétement par le sous-acétate de plomb, sous la forme de flocons blanchâtres. Elle présente une propriété caractéristique qui permet de la distinguer des autres principes immédiats : lorsqu'on la fait bouillir avec des acides ou des alcalis étendus, on la décompose, et il se produit un acide particulier qui a été nommé *acide esculique* (Fremy).

La saponine, ou du moins les parties végétales qui la contiennent, sont employées dans certains pays pour dégraisser les laines qui pourraient être altérées par les dissolutions alcalines.

ACIDE ESCULIQUE. $C^{26}H^{23}O^{12}$.

Cet acide a été découvert en soumettant la saponine contenue dans les marrons d'Inde à l'action des acides ou des alcalis.

Pour produire facilement l'acide esculique au moyen des marrons d'Inde, on les dessèche, on les réduit en poudre et on les épuise par de l'alcool qui dissout la saponine. Cette dissolution est évaporée à consistance sirupeuse, puis traitée à chaud par de la potasse étendue; il se forme une combinaison de matière colorante et de potasse, et un esculate alcalin. La combinaison des matières colorantes et de la potasse est insoluble dans l'alcool faible, tandis que l'esculate de potasse y est soluble. En traitant l'esculate de potasse par un acide, on précipite l'acide esculique qu'on purifie par des lavages à l'eau froide.

L'acide esculique est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et se dépose de cette dissolution en cristaux grenus. L'acide azotique l'attaque et le transforme en une substance résineuse jaune qui est azotée.

Les esculates alcalins sont solubles dans l'eau avec laquelle ils forment une gelée. Ces sels cristallisent dans l'alcool.

Les autres esculates sont insolubles. L'acide esculique est un acide très faible, qui, sous plusieurs rapports, peut être comparé aux acides gras.

GLYCYRRHIZINE OU SUCRE DE RÉGLISSE. $C^{36}H^{22}O^{12},2HO$.

La glycyrrhizine se trouve dans l'extrait aqueux de la racine de réglisse (*glycyrrhiza glabra*). On peut la précipiter de sa dissolution par de l'acétate de plomb ou par des acides. On l'obtient ordinairement en précipitant l'infusion de réglisse par l'acide sulfurique, lavant le précipité à l'eau froide et le dissolvant ensuite dans l'alcool. Ce liquide, soumis à l'évaporation, laisse la glycyrrhizine pure. Cette substance est brune,

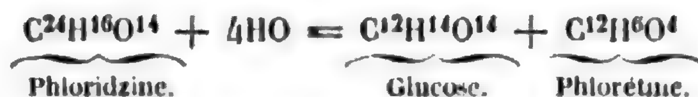
brillante, amorphe, colorée en jaune. Sa saveur est douce et sucrée; elle est peu soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'eau acidulée; elle est très soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. La glycyrrhizine ne fermente pas. D'après les observations de M. Lade, elle forme, avec l'oxide de plomb, un composé qui a pour formule $(PbO)^2,C^{36}H^{22}O^{12}$. L'acide azotique transforme le sucre de réglisse en un produit jaune qui est représenté par $C^{36}H^{23}O^{17}$.

PHLORIDZINE. $C^{14}H^{16}O^{14}$.

La phloridzine a été découverte par MM. de Konink et Stas, dans l'écorce fraîche de pommier; cette substance existe dans les écorces de poirier, de cerisier et de pommier : les propriétés de la phloridzine ont été surtout examinées par M. Stas. On obtient la phloridzine en traitant l'écorce de pommier par de l'alcool faible; on évapore la liqueur, on la décolore par du charbon animal, elle laisse cristalliser la phloridzine par le refroidissement.

La phloridzine cristallise en aiguilles longues et soyeuses; elle est peu soluble dans l'eau froide, mais soluble en toutes proportions dans l'eau bouillante. L'alcool la dissout très facilement; elle est presque insoluble dans l'éther; sa saveur est légèrement amère.

La phloridzine se déshydrate à 100°, fond vers 109° et se décompose vers 200°. Elle est sans action sur les réactifs colorés. Les acides étendus la dédoublent en glucose et en une nouvelle substance que l'on nomme *phlorétine* :



$$\underbrace{C^{24}H^{16}O^{14}}_{\text{Phloridzine.}} + 4HO = \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{12}H^{6}O^{4}}_{\text{Phlorétine.}}$$

La phloridzine se combine à la chaux et à la baryte. Sa dissolution aqueuse précipite par le sous-acétate de plomb.

Lorsqu'on fond la phloridzine dans un courant de gaz ammoniac, elle en absorbe 12 p. 100 de son poids. Ce composé ammoniacal se conserve facilement à l'abri de l'air; mais, par l'action de l'oxigène, il devient successivement jaune, rouge, et finit par former un composé ammoniacal bleu que M. Stas a nommé *phoridzéate d'ammoniaque*. Le phoridzéate d'ammoniaque se forme dans les mêmes circonstances que l'orcéine; ses reflets sont cuivreux et métalliques comme ceux du bleu de Prusse ou de l'indigo. Il est très soluble dans l'eau et lui communique une teinte bleue très riche : il est insoluble dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther. Tous les agents de réduction, l'hydrogène, l'acide sulfhydrique décolorent la dissolution du phloridzéate d'ammoniaque; la liqueur reprend sa couleur bleue sous l'influence de l'oxigène. En traitant le phloridzéate d'ammoniaque par un acide on obtient un corps brun rougeâtre que l'on consi-

dère comme de la phloridzéine. Cette dernière substance peut être représentée dans sa composition par de la phloridzine qui aurait gagné de l'oxigène et de l'ammoniaque.

PHLORÉTINE. $C^{12}H^{6}O^{4}$.

La phlorétine prend naissance dans l'action des acides étendus sur la phloridzine ; sa saveur est sucrée ; elle est peu soluble même dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'éther, mais elle se dissout en toutes proportions dans l'alcool ; elle fond à 180° et se décompose ensuite. Elle se combine avec l'ammoniaque comme la phloridzine : la phlorétine s'unit à l'oxide de plomb et forme un composé qui a pour formule $(PbO)^2,C^{12}H^{6}O^{4}$. L'acide azotique la transforme en un corps brun qui a pour composition $C^{26}H^{11}(AzO^{4})O^{8}$.

FERMENTATION ALCOOLIQUE.

En faisant connaître d'une manière générale des réactifs qui sont employés pour modifier les corps organiques, nous avons traité déjà de l'action des ferments : nous compléterons ici ces généralités en examinant la fermentation alcoolique.

La fermentation est une modification qui se détermine dans la nature d'un corps sous l'influence d'un principe que l'on nomme ferment, qui agit par sa seule présence, sans rien emprunter ou rien céder au corps qui se décompose. Les conditions qui sont indispensables à toute fermentation, sont : 1° Une température de 10 à 30° ; 2° la présence de l'eau ; 3° le contact de l'air ; 4° la présence du ferment.

Dans la fermentation alcoolique, la molécule de sucre $C^{12}H^{12}O^{12}$ se dédouble de la manière suivante :

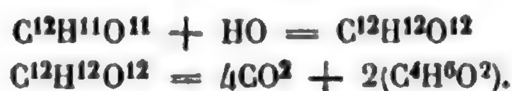
$$C^{12}H^{12}O^{12} = \underbrace{4CO^2}_{\text{Ac. carbonique.}} + \underbrace{2(C^4H^6O^2)}_{\text{Alcool.}}$$

Cette équation s'applique directement à la fermentation des sucres qui sont représentés dans leur composition par la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$. Ces corps éprouvent alors un simple dédoublement. Mais lorsqu'un corps, comme le glucose, a pour formule $C^{12}H^{14}O^{14}$, la fermentation détermine la séparation de 2 équivalents d'eau ; la formule suivante représente alors sa fermentation :

$$C^{12}H^{14}O^{14} = 4CO^2 + 2(C^4H^6O^2) + 2HO.$$

Si le sucre a pour formule $C^{12}H^{11}O^{11}$, comme le sucre de canne, la le-

vure de bière détermine d'abord son hydratation, puis sa transformation en alcool :



$$C^{12}H^{11}O^{11} + HO = C^{12}H^{12}O^{12}$$
$$C^{12}H^{12}O^{12} = 4CO^{2} + 2(C^{4}H^{6}O^{2}).$$

M. Dubrunfaut s'est assuré par l'expérience que, sous l'influence du ferment, le sucre de canne se transforme en sucre de fruit. Si l'on ajoute, en effet, dans une fermentation qui a commencé déjà depuis quelque temps une quantité d'alcool suffisante pour coaguler le ferment et paralyser son action, on ne trouve plus de sucre de canne dans la liqueur, mais un sucre qui, d'après les observations de M. Soubeiran, a pour formule $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Pour constater par une expérience très simple l'action du ferment sur le sucre, il suffit d'introduire dans un flacon 5 à 6 p. de sucre, 20 ou 25 p. d'eau, d'y ajouter une petite quantité de levure préalablement délayée dans l'eau et de maintenir la liqueur à une température de 25 à 30°; bientôt il se manifeste dans le liquide un abondant dégagement d'acide carbonique que l'on peut recueillir dans des éprouvettes. En soumettant ensuite la liqueur à la distillation, on obtient un liquide inflammable qui est l'alcool.

Le ferment peut agir de trois manières différentes dans le phénomène de la fermentation alcoolique :

1° Le ferment peut ne pas exister dans une liqueur et ne se développer que sous l'influence de l'air, comme dans la fermentation des sucs des fruits sucrés.

2° Le ferment peut, en déterminant le dédoublement du sucre, ne pas se reproduire et même éprouver lui-même une véritable décomposition : c'est le cas d'un mélange de sucre et de levure de bière. Si l'on examine, en effet, la levure qui a déterminé la fermentation du sucre, on trouve qu'elle s'est convertie en une substance grisâtre, non azotée, qui a perdu toute action sur le sucre; l'azote de la levure s'est transformé en ammoniaque qui reste dans la liqueur à l'état de lactate d'ammoniaque. Dans les fermentations dont la marche a été entravée, il se forme d'assez grandes quantités d'acide lactique libre.

3° Le ferment peut naître dans une liqueur, exercer son action sur le sucre et en même temps se reproduire. C'est ce phénomène qui se présente dans la fabrication de la bière : lorsqu'on introduit dans l'infusion d'orge germée un ferment artificiel, il se détermine une fermentation alcoolique qui produit en même temps une nouvelle quantité de ferment, à tel point qu'après la fermentation, le ferment, qu'on nomme alors *levure de bière*, a acquis un poids six ou sept fois plus considérable que celui du ferment introduit directement dans la liqueur.

LEVURE DE BIÈRE.

Il existe un grand nombre de substances azotées, telles que la fibrine, l'albumine, la caséine, qui, après avoir été modifiées par l'action de l'air, produisent la fermentation alcoolique ; ainsi la caséine produit facilement la fermentation. M. Dubrunfaut employait quelquefois le fromage blanc, comme ferment, dans une distillerie qu'il dirigeait. Mais de tous les ferments le plus actif est la levure de bière : nous en présenterons ici les principaux caractères, en nous aidant des travaux de MM. Thénard, Colin, Cagniard-Latour, Turpin, Quévenne, sur ce sujet.

La levure de bière se présente sous la forme d'une bouillie écumeuse grise, mêlée de grumeaux noirâtres ; elle exhale une odeur aigre caractéristique ; sa saveur est amère et sa réaction acide : elle est composée de globules microscopiques qui ont été décrits pour la première fois par M. Desmazières, qui les a rangés parmi les mycodermes sous le nom de *micodermia cerivisiæ*. Les globules du ferment sont, en général, ovoïdes; leur diamètre varie de 1/100 à 1/400 de millimètre.

Le ferment, exposé à l'air sous l'influence d'une dissolution sucrée, donne naissance, comme un grand nombre de corps azotés, à un végétal connu sous le nom de *penicilium glaucum*.

En examinant au microscope le ferment pendant la fermentation, M. Cagniard-Latour s'est assuré que les globules du ferment s'agitaient en tous sens, et si la liqueur avec laquelle il est mêlé contient un corps azoté, comme dans la fermentation de la bière, les globules deviennent plus volumineux ; les petits appendices, qui se trouvent placés sur les côtés des globules, se développent, et quand ils ont acquis certaines dimensions, ils se détachent pour donner naissance à leur tour à d'autres bourgeons.

La levure, purifiée par les lavages, ne contient pas d'amidon et ne se colore pas par l'iode.

Lorsqu'on traite la levure par l'eau, on obtient des eaux de lavage qui n'agissent pas sur le sucre, tandis que le résidu est encore un ferment énergique. Ainsi le pouvoir fermentescible de la levure de bière existe exclusivement dans la partie globulaire insoluble, et non dans la partie soluble.

Le ferment, chauffé dans un tube de verre, répand une odeur de pain grillé et dégage des vapeurs ammoniacales, des huiles empyreumatiques et laisse un charbon dur qui contient des substances salines.

Si l'on abandonne le ferment à l'air pendant quelques jours, il se putréfie, répand une odeur infecte et dégage de l'ammoniaque.

Lorsqu'on broie le ferment avec du sucre de canne en poudre, celui-ci

devient liquide et se convertit probablement en sucre incristallisable. Le ferment peut se conserver pendant plusieurs années, dans du sucre ou dans de la mélasse, sans avoir perdu ses propriétés caractéristiques. On conserve aussi pendant longtemps la levure de bière en la comprimant fortement; elle devient alors presque sèche et on peut l'expédier au loin, sans lui faire perdre ses propriétés. Le ferment traité par l'alcool et l'éther cède à ces dissolvants des traces de corps gras, mais il perd alors la propriété de développer la fermentation.

Lorsqu'on a purifié le ferment de tous corps solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, et qu'on fait abstraction des cendres qu'il laisse après sa combustion, ce corps contient :

Carbone. . . .	=	50,6
Hydrogène. .	=	7,3
Azote.	=	15,0
Oxigène. . . .	=	27,1
Phosphore. } Soufre. . . . }		des traces.
		100,0

Cette analyse démontre qu'au point de vue de sa composition le ferment présente une certaine analogie avec les substances albumineuses. M. Quévenne a prouvé qu'en desséchant le ferment à la température de l'eau bouillante, ce corps devient cassant et ne produit plus la fermentation qu'avec lenteur. M. Thénard avait, du reste, reconnu depuis longtemps qu'en exposant, pendant dix minutes seulement, la levure à l'action de l'eau bouillante, on lui faisait perdre ses propriétés de ferment, mais qu'elle pouvait les reprendre au bout de quelques jours.

D'après MM. Thénard et Colin, une partie de levure fraîche détermine la fermentation complète de 5 parties de sucre; les proportions d'eau et de sucre qui paraissent les plus convenables pour la fermentation sont: 1 partie de sucre pour 4 à 5 parties d'eau. Cent parties de sucre qui fermentent ne détruisent que 2 parties de ferment supposé sec. Du reste, il est à remarquer que la proportion du ferment qui détermine une fermentation ne peut jamais être représentée par une équation chimique, ce qui prouve que les ferments ne concourent pas par leurs éléments à la formation des produits de la décomposition.

Les acides minéraux puissants s'opposent à la fermentation et souvent l'arrêtent complétement. Plusieurs acides organiques, tels que les acides citrique, oxalique, quand ils sont employés en quantité suffisante, arrêtent également la fermentation. L'alcool lui-même, lorsqu'il est dans un certain état de concentration, s'oppose à la fermentation; aussi est-il impossible d'obtenir des liqueurs fermentées contenant au-delà de 18 à 25 centièmes de leur volume d'alcool absolu. Lorsque la

quantité d'eau n'est pas assez grande, relativement au sucre et au ferment, ces deux corps restent en présence, sans agir l'un sur l'autre. De petites quantités d'acide acétique ou tartrique ajoutées dans une liqueur, paraissent au contraire activer la fermentation. Le tannin est sans action sur la fermentation.

Quelques gouttes d'essence de térébenthine ou de créosote empêchent complétement la fermentation de se développer.

Les alcalis, d'après M. Quévenne, s'opposent à la fermentation; mais en saturant la liqueur par de l'acide acétique, la fermentation se produit aussitôt. La plupart des sels sont sans action sur la fermentation; cependant l'acétate de cuivre, le sulfate de cuivre et le bichlorure de mercure l'arrêtent complétement.

La strychnine, la quinine, l'oxide de mercure employés même en faible proportion, peuvent empêcher une fermentation de se manifester. La plus légère trace d'acide sulfureux ou d'un sulfite suffit pour arrêter subitement la fermentation.

FERMENTATION VISQUEUSE. — MANNITE. $C^6H^5O^4,2HO$.

Lorsqu'on met du sucre en contact avec un ferment altéré par l'ébullition, on le transforme en une matière mucilagineuse, insoluble dans l'alcool, précipitable par le sous-acétate de plomb; amorphe et dont la composition peut être représentée par du carbone et de l'eau : cette substance diffère des gommes en ce qu'elle ne donne pas d'acide mucique quand on la traite par l'acide azotique; le tannin précipite le ferment qui détermine la fermentation visqueuse et s'oppose par conséquent à cette espèce de fermentation. Les vins blancs peuvent éprouver dans quelques cas une sorte de fermentation visqueuse et *se graissent*. Cet accident ne se présente jamais pour les vins rouges, qu'on a laissés un certain temps en contact avec une *rafle* astringente contenant assez de tannin pour précipiter le ferment. M. François a employé avec succès des dissolutions de tannin pour empêcher le graissage des vins blancs.

M. Favre, ancien élève de l'École polytechnique, a examiné récemment les circonstances qui déterminent la fermentation visqueuse; il a reconnu que les graines de céréales contiennent une substance soluble dans l'eau, incoagulable par la chaleur, qui doit être considéré comme un ferment visqueux; l'eau de farine et l'eau de riz transforment, en deux jours, d'une manière constante, le sucre en corps visqueux. D'après M. Favre, cette fermentation s'opère même à l'abri de l'air et ne dégage pas de trace d'hydrogène.

La matière mucilagineuse dont nous venons de parler n'est pas le seul produit de la fermentation visqueuse; elle est ordinairement accompa-

gnée d'une substance blanche et cristallisable, qui a reçu le nom de *mannite*.

On obtient facilement la mannite en traitant par l'alcool, de la manne, ou bien des sucs qui ont éprouvé la fermentation visqueuse; cette substance se dépose de sa dissolution alcoolique en prismes quadrangulaires anhydres, incolores, d'un éclat soyeux, d'une saveur agréable et sucrée; on peut les fondre sans les colorer; l'acide azotique ne les transforme pas en acide mucique et produit des acides oxalique et oxisaccharique.

La mannite est très soluble dans l'eau et l'alcool; elle donne de la métacétone lorsqu'on la distille avec de la chaux (M. P. A. Favre); chauffée avec de la potasse, elle produit du métacétonate de potasse; elle se combine avec la potasse, la chaux et la barite.

La mannite se distingue essentiellement des sucres en ce qu'elle ne fermente pas Lorsqu'on traite de la mannite par l'acétate de plomb ammoniacal, on peut, d'après M. P. A. Favre, obtenir un mannitate de plomb, qui a pour formule : $(PbO)^2,C^6H^5O^4$. En faisant agir sur la mannite, de l'acide sulfurique, il se forme un acide sulfomannitique, qui a pour composition $C^6H^5O^4,(SO^3)^2,HO$.

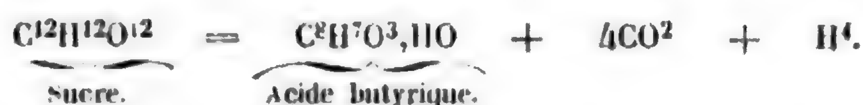
La mannite peut, comme le sucre, se combiner avec le sel marin et former un composé qui a pour formule $(C^6H^7O^6)^2,NaCl$.

La mannite existe en abondance dans la manne, qui est le suc qu'on extrait du *fraxinus rotundifolia*, espèce de frêne qui croît dans l'Europe méridionale : la mannite se trouve encore dans plusieurs espèces de champignons. Le jus de betterave, abandonné à lui-même dans une étuve, en fournit de grandes quantités.

FERMENTATION BUTYRIQUE.

Les substances organiques neutres, telles que l'amidon, la dextrine, les sucres et les gommes, peuvent, sous l'influence des ferments, éprouver une nouvelle modification et produire l'acide volatil qui existe dans le beurre rance. On a donné à cette fermentation le nom de *fermentation butyrique* (Gélis et Pelouze.)

La fermentation butyrique est toujours accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène; elle peut être représentée par la formule suivante :



$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Sucre.}} = \underbrace{C^8H^7O^3,HO}_{\text{Acide butyrique.}} + 4CO^2 + H^4.$$

Pour opérer la fermentation butyrique, on introduit dans un flacon, qui peut rester ouvert, 1° une dissolution de sucre de fécule marquant 8

à 10° au pèse-sirop de Baumé ; 2° une quantité de craie égale à la moitié du sucre employé; on peut opérer à la fois sur 5 ou 6 kilogr. de sucre ; 3° une quantité de caséum ou de gluten représentant à l'état sec 8 à 10 pour 100 du poids du sucre contenu dans la dissolution. Le caséum peut être employé sous la forme de fromage de Brie, de Marolles, de Géromé, etc. Le sucre se transforme d'abord en substance visqueuse, puis en acide lactique, et ce n'est qu'en dernier lieu qu'il produit l'acide butyrique. Une fermentation exige six semaines à trois mois pour s'accomplir entièrement. Il reste alors dans la liqueur du butyrate de chaux mêlé à des traces de lactate et d'acétate. On délaye 1 kilogr. de ce mélange dans 3 ou 4 kilogr. d'eau ; on y ajoute 3 ou 400 gr. d'acide chlorhydrique : la liqueur est soumise à la distillation, et l'on recueille environ un kilogr. d'un liquide, qui est un mélange d'eau, d'acide butyrique et d'une petite quantité d'acides chlorhydrique et acétique.

Ce liquide est mis en contact avec du chlorure de calcium, qui détermine la séparation de l'acide butyrique sous la forme d'un liquide fluide qui vient nager à la surface ; on enlève ce liquide avec une pipette ; on le distille de nouveau ; les premières parties distillées sont très aqueuses, mais lorsque la température est arrivée à 164°, le liquide qui passe est de l'acide butyrique presque pur, qu'on achève de rectifier par une dernière distillation (Gélis et Pelouze).

Nous venons de donner les caractères de la fermentation butyrique, mais nous n'examinerons les propriétés de l'acide butyrique qu'en parlant des corps gras et des produits de la saponification du beurre.

ALCOOLS.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ALCOOLS.

La substance liquide, inflammable et volatile, qui prend naissance en même temps que l'acide carbonique pendant la fermentation du sucre, est connue depuis longtemps sous le nom d'*alcool*. Ce nom a d'abord été appliqué exclusivement à cette seule substance, mais les progrès récents de la chimie organique ayant fait connaître un certain nombre de composés qui, par leur composition et leurs propriétés générales, présentent la plus grande analogie avec l'alcool, ce mot est devenu générique, et on l'emploie pour désigner un certain nombre de corps qui ont entre eux et avec l'alcool proprement dit, de nombreux rapports.

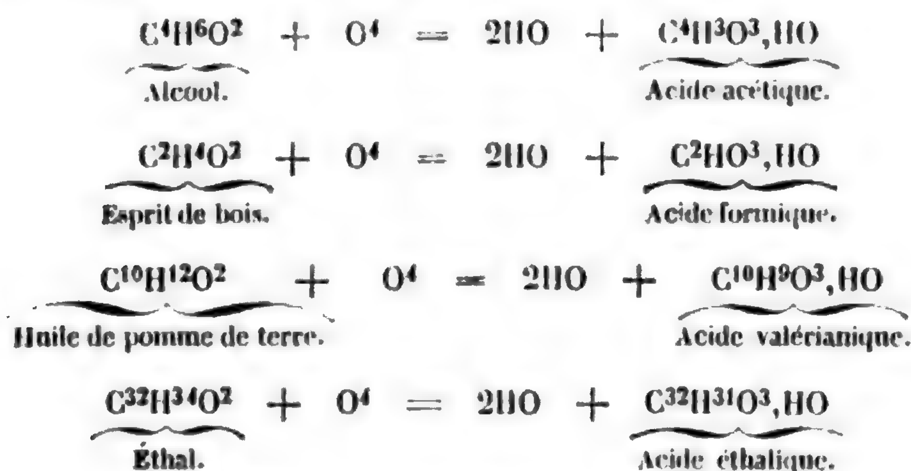
On connait quatre alcools qui sont :

1° L'alcool ordinaire ou l'alcool vinique . . $C^4H^6O^2$.
2° L'esprit de bois ou alcool méthylique. . $C^2H^4O^2$.
3° L'huile de pomme de terre ou alcool amylique . . . . $C^{10}H^{12}O^2$.
4° L'éthal ou alcool éthalique . . . . . $C^{32}H^{34}O^2$.

Il existe probablement d'autres corps qui seront rangés plus tard dans la famille des alcools, lorsque leur étude aura été faite d'une manière complète. Ainsi la glycerine parait, dans quelques unes de ses réactions, se comporter comme un alcool, et pourrait, jusqu'à un certain point, être placée à côté des alcools précédents (Pelouze). D'après M. Avequin, une substance céreuse existant dans la canne à sucre et qui a été nommée *cérosie*, se comporterait aussi comme un alcool.

Un alcool se reconnait aux caractères suivants :

Un alcool soumis à l'influence d'un corps oxidant perd 2 équivalents d'hydrogène qui sont remplacés par 2 équivalents d'oxigène et produit un acide monobasique. Exemples :



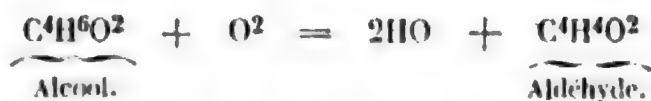
$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + O^4 = 2HO + \underbrace{C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acide acétique.}}$$

$$\underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Esprit de bois.}} + O^4 = 2HO + \underbrace{C^2HO^3,HO}_{\text{Acide formique.}}$$

$$\underbrace{C^{10}H^{12}O^2}_{\text{Huile de pomme de terre.}} + O^4 = 2HO + \underbrace{C^{10}H^9O^3,HO}_{\text{Acide valérianique.}}$$

$$\underbrace{C^{32}H^{34}O^2}_{\text{Éthal.}} + O^4 = 2HO + \underbrace{C^{32}H^{31}O^3,HO}_{\text{Acide éthalique.}}$$

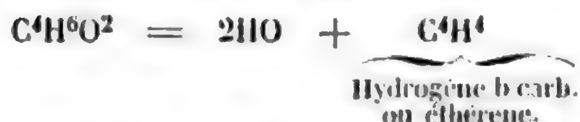
Un alcool peut encore, par l'action des corps oxidants, perdre 2 équivalents d'hydrogène, et donner naissance à un *aldéhyde* (alcool déshydrogéné) :



$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + O^2 = 2HO + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}}$$

L'aldéhyde est un corps intermédiaire entre l'alcool et les acides dont nous venons d'indiquer le mode de production.

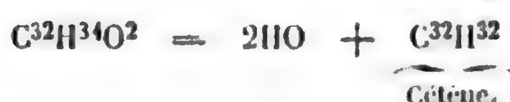
Les alcools soumis à l'influence de corps avides d'eau, tels que l'acide sulfurique, le chlorure de zinc, l'acide phosphorique anhydre, ont une grande tendance à perdre 2 équivalents d'eau et à se transformer en carbures d'hydrogène :



$$C^4H^6O^2 = 2HO + \underbrace{C^4H^4}_{\text{Hydrogène b carb. ou éthérène.}}$$

$$C^2H^4O^2 = 2HO + \underbrace{C^2H^2}_{\text{Méthilène.}}$$

$$C^{10}H^{12}O^2 = 2HO + \underbrace{C^{10}H^{10}}_{\text{Amilène.}}$$



$$C^{32}H^{34}O^2 = 2HO + \underbrace{C^{32}H^{32}}_{\text{Cétène.}}$$

Les alcools, sous l'influence des corps déshydratants, peuvent encore se dédoubler en 1 équivalent d'eau et en 1 équivalent d'éther. C'est ainsi qu'on obtient avec l'alcool vinique, l'éther C^4H^5O; avec l'alcool méthylique, l'éther méthylique C^2H^3O, etc.

Le chlore, en agissant sur un alcool, tend d'abord à le déshydrogéner et ensuite à le transformer en aldéhyde :

$$C^4H^6O^2 + Cl^2 = 2HCl + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}}$$

Sous l'influence d'un excès de chlore, il se forme des corps chlorés qui dérivent de l'aldéhyde par substitution.

De tous les réactifs que l'on emploie pour caractériser les alcools, il n'en est pas qui donnent des produits plus nets que les acides : nous choisirons comme exemple l'action des acides sur l'alcool ordinaire ; ce que nous dirons pour ce corps s'appliquera aux autres alcools :

1° Lorsque l'alcool $C^4H^6O^2$ est soumis à l'action d'un acide ayant une grande affinité pour l'eau, comme l'acide sulfurique, suivant la proportion d'acide employé, il peut se former de l'hydrogène bicarboné C^4H^4, ou bien de l'éther C^4H^5O.

2° Les hydracides en réagissant sur l'alcool produisent des *éthers* qui correspondent à l'éther vinique et dans lesquels l'équivalent d'oxigène se trouve remplacé par 1 équivalent de métalloïde ; on obtient ainsi :

C^4H^5Cl.

C^4H^5Br.

C^4H^5I.

C^4H^5S.

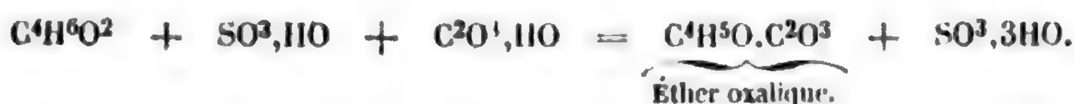
3° L'alcool distillé avec des oxacides, ou des acides organiques, donne naissance à des éthers composés qui sont formés d'une manière générale par la combinaison de l'éther C^4H^5O avec l'acide employé : ainsi l'acide azotique donne avec l'alcool l'éther azotique C^4H^5O,AzO^5. L'acide oxalique et l'alcool produisent l'éther oxalique C^4H^5O,C^2O^3. On peut comparer cette classe d'éthers composés à des sels dans lesquels l'éther joue le rôle de base.

4° Les acides énergiques se combinent encore à l'alcool en produisant des *acides viniques*, que l'on doit considérer comme des éthers acides, et qui sont formés par la combinaison d'un équivalent d'éther C^4H^5O avec 2 équivalents de l'acide employé. L'alcool et l'acide sulfurique produisent l'acide sulfovinique qui a pour formule $C^4H^5O,(SO^3)^2,HO$.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ÉTHERS.

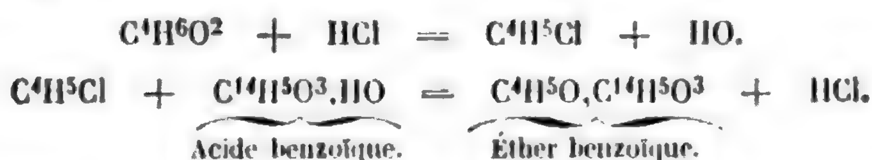
En traitant de l'action des acides sur l'alcool, nous avons déjà fait connaître le mode de préparation des éthers, qui consiste à faire réagir sur l'alcool l'acide que l'on veut éthérifier.

Lorsqu'un acide n'a pas d'affinités assez prononcées pour déterminer seul la décomposition de l'alcool, il faut avoir recours à l'éthérification indirecte. On fait alors intervenir un acide puissant qui déshydrate l'alcool et facilite l'éthérification. L'acide que l'on ajoute est ordinairement l'acide sulfurique qui peut être employé pour déterminer la formation des éthers neutres ou des éthers acides :



$$C^4H^6O^2 + SO^3,HO + C^2O^3,HO = \underbrace{C^4H^5O.C^2O^3}_{\text{Éther oxalique.}} + SO^3,3HO.$$

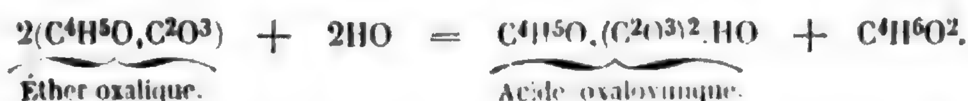
Pour déterminer l'éthérification par voie indirecte, on fait également intervenir l'acide chlorhydrique, qui commence d'abord par former de l'éther chlorhydrique, C^4H^5Cl, et celui-ci, en présence de l'acide organique, produit ensuite l'éther composé ; les deux phases de cette réaction sont représentées par les deux formules suivantes, qui indiquent le mode de production de l'éther benzoïque par un mélange d'alcool, d'acide benzoïque et d'acide chlorhydrique.



$$C^4H^6O^2 + HCl = C^4H^5Cl + HO.$$
$$C^4H^5Cl + \underbrace{C^{14}H^5O^3,HO}_{\text{Acide benzoïque.}} = \underbrace{C^4H^5O,C^{14}H^5O^3}_{\text{Éther benzoïque.}} + HCl.$$

M. Regnault a démontré que l'on pouvait préparer les éthers simples par double décomposition ; c'est ainsi qu'il a produit l'éther sulfhydrique, en décomposant le sulfure de potassium par l'éther chlorhydrique. $C^4H^5Cl + KS = KCl + C^4H^5S$.

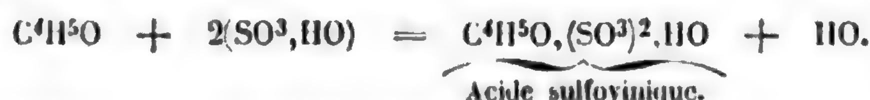
M. Mitscherlich a prouvé qu'en remplaçant un équivalent d'éther par un équivalent d'eau dans deux équivalents d'un éther composé neutre, on pouvait passer de l'éther neutre à l'éther acide (acide vinique).



$$2(\underbrace{C^4H^5O,C^2O^3}_{\text{Éther oxalique.}}) + 2HO = \underbrace{C^4H^5O,(C^2O^3)^2,HO}_{\text{Acide oxalovinique.}} + C^4H^6O^2.$$

On connait encore d'autres procédés de préparation des éthers. M. Liebig

a obtenu l'acide sulfovinique, en faisant agir l'éther C^4H^5O sur de l'acide sulfurique ordinaire :



$$C^4H^5O + 2(SO^3,HO) = \underbrace{C^4H^5O,(SO^3)^2,HO}_{\text{Acide sulfovinique.}} + HO.$$

M. Malaguti a obtenu, par une méthode particulière, l'éther camphorique $C^4H^5O,C^{10}H^7O^3$, en soumettant à la distillation l'acide camphovinique $C^4H^5O,(C^{10}H^7O^3)^2,HO$; il se sépare alors un équivalent d'acide camphorique anhydre $C^{10}H^7O^3$.

M. Wetherill a préparé le véritable éther sulfurique neutre C^4H^5O,SO^3 en faisant agir de l'éther C^4H^5O sur de l'acide sulfurique anhydre.

Ces derniers procédés varient, comme on le voit, avec chaque éther, et ne peuvent être considérés comme des procédés généraux de préparation.

Le perchlorure de phosphore peut éthérifier les alcools ; il se produit dans ce cas un éther chlorhydrique correspondant à l'alcool que l'on a employé. Ainsi l'action du perchlorure de phosphore sur l'alcool $C^4H^6O^2$ donne l'éther chlorhydrique C^4H^5Cl.

Si l'on met les acides volatils de la forme $C^mH^nO^4,C^mH^nO^6$ en contact avec le perchlorure de phosphore, il se produit des corps de la forme $C^mH^{n-1}ClO^2,C^mH^{n-1}ClO^4$, qui, mis en contact avec un alcool, le transforment en éthers composés.

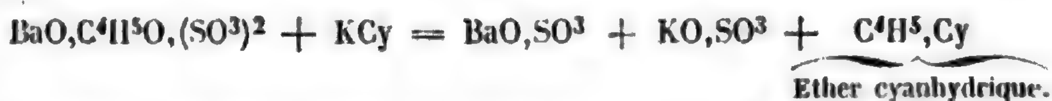
Ainsi l'acide benzoïque donne du chlorure de benzoyle qui, mis en contact avec l'alcool, produit l'éther benzoïque :

$$C^{14}H^5O^3,HO + PhCl^5 = PhO^2Cl^3 + HCl + C^{14}H^5ClO^2.$$

$$C^{14}H^5ClO^2 + C^4H^6O^2 = C^4H^5O,C^{14}H^5O^3 + HCl.$$

Certains éthers ont pu être obtenus par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur les sels ammoniacaux ; ainsi, l'éther cyanhydrique de l'alcool et celui de l'esprit de bois se forment par la distillation du métacétate et de l'acétate d'ammoniaque avec l'acide phosphorique.

Quelques éthers composés peuvent enfin être préparés en chauffant un mélange de sulfovinate alcalin avec des sels dont fait partie l'acide qui doit être uni à l'éther. C'est ainsi qu'on prépare l'éther cyanhydrique par l'action du sulfovinate de potasse, de baryte ou de chaux sur le cyanure de potassium (Pelouze) :



$$BaO,C^4H^5O,(SO^3)^2 + KCy = BaO,SO^3 + KO,SO^3 + \underbrace{C^4H^5,Cy}_{\text{Ether cyanhydrique.}}$$

Les éthers acides sont pour la plupart solubles dans l'eau ; les éthers neutres sont, en général, peu solubles dans ce liquide, mais ils se dissolvent dans l'alcool et l'éther ordinaire. Presque tous les éthers neutres sont volatils ; leur point d'ébullition varie suivant la nature de l'acide dont ils dérivent.

M. Hermann Kopp a remarqué que le point d'ébullition d'un éther neutre, provenant de l'alcool ordinaire, est très souvent de 45° moins élevé que celui de l'acide dont il dérive, et qu'il est moins élevé de 63° pour les éthers neutres correspondants qui proviennent de l'alcool méthylique (esprit de bois).

Nous citerons quelques exemples à l'appui de cette proposition.

L'acide acétique. . . bout à	+ 120°	+ 120°
L'éther acétique. . . . »	+ 74	
L'acétate de méthylène »		+ 58
Différence	46	62
L'acide formique . . . bout à	+ 100	+ 100
L'éther formique . . . »	+ 56	
Le formiate de méthylène »		+ 37
Différence	44	63

M. Hermann Kopp a fait également ressortir une relation qui existe entre le point d'ébullition des éthers provenant d'un même acide, mais d'un alcool différent. Entre le point d'ébullition des éthers de l'alcool ordinaire et celui des éthers de l'esprit de bois, la différence serait à peu près de 18°. En effet :

L'éther acétique de l'alcool. . . . . bout à	+ 74
» de l'esprit de bois »	+ 58
Différence.	16
L'éther succinique de l'alcool. . . . bout à	+ 215
» de l'esprit de bois »	+ 197,5
Différence.	17,5
L'éther formique de l'alcool. . . . . . bout à	+ 56
» de l'esprit de bois »	+ 37
Différence.	19

M. Hermann Kopp a signalé, en outre, des relations qui se rattachent au volume atomique. Il a montré qu'en divisant l'équivalent d'un acide par sa densité, on obtient un quotient qui est constamment de 534 unités plus petit que celui donné par une pareille opération effectuée sur l'équivalent d'un éther neutre provenant du même acide et de l'alcool ordinaire. La différence des deux quotients serait de 300 unités pour les éthers correspondants de l'esprit de bois. On sait d'ailleurs que ces quotients représentent le volume atomique des corps. Il faut dire cependant que ces règles ne sont pas absolues et présentent des exceptions assez nombreuses.

Les éthers acides qui ne sont pas volatils se décomposent tous par la

chaleur. Les produits sont variés et dépendent de la température à laquelle la décomposition s'effectue. L'éther oxalique acide (acide oxalovinique) se décompose en acide oxalique et en alcool à mesure que l'on concentre sa dissolution (Mitscherlich). L'éther camphorique acide (acide camphovinique) se dédouble par la chaleur en éther camphorique neutre et en acide camphorique anhydre (Malaguti). Mais, à côté de ces dédoublements si simples, on rencontre dans la décomposition ignée des autres éthers acides, des produits résultant de l'action exercée par l'acide rendu libre sur l'éther neutre. Aussi remarque-t-on, parmi ces produits, de l'alcool, de l'éther ordinaire, de l'hydrogène carboné, quelquefois de l'éther acétique, de l'éther formique, toujours du charbon, etc., etc.

En général, les éthers acides sont des corps peu stables qui se décomposent presque tous lorsqu'on fait bouillir leur dissolution aqueuse. Les éthers neutres solubles ne résistent pas à l'action prolongée de l'eau, même à la température ordinaire. On voit, en effet, les éthers citrique, formique, acétique, l'oxalate et le sulfate de méthylène, etc., etc., se décomposer assez rapidement en acide et en alcool sous l'influence de l'eau.

L'action du potassium sur les éthers donne naissance, en général, à des décompositions assez compliquées. C'est ainsi que M. Ettling a pu transformer l'éther oxalique en éther carbonique à l'aide du potassium; mais il est impossible de représenter cette métamorphose par une équation.

L'action du chlore sur les éthers a été examinée dans ces derniers temps par un grand nombre de chimistes. M. Malaguti a entrepris un des premiers des recherches suivies sur ce sujet; plus tard, M. Regnault examina d'une manière complète l'action du chlore sur l'hydrogène carboné, l'éther et l'éther chlorhydrique. D'autres chimistes, parmi lesquels nous citerons MM. Laurent, Cahours, Leblanc, Cloëz, complétèrent l'étude des corps qui dérivent de l'action du chlore sur les éthers.

Lorsqu'on met en contact des volumes égaux de chlore et d'hydrogène bicarboné humides, ces deux gaz se combinent et donnent naissance à une substance huileuse connue depuis longtemps sous le nom de *liqueur des Hollandais*. On obtient encore la liqueur des Hollandais en faisant passer du gaz oléfiant dans du chlorure d'antimoine.

La liqueur des Hollandais, dont les propriétés seront décrites plus loin avec détail, a pour formule $C^4H^4Cl^2$. Elle est liquide, incolore, d'une odeur éthérée. Elle est inflammable et brûle avec une flamme verte.

M. Regnault a soumis la liqueur des Hollandais à une série de réactions qui jettent le plus grand jour sur sa constitution; il a reconnu que ce composé se comporte comme une véritable combinaison d'acide chlorhydrique et d'un corps chloré représenté par C^4H^3Cl : la formule de la liqueur des Hollandais devient alors C^4H^3Cl,HCl. En traitant, en effet, la liqueur des Hollandais par la potasse, on obtient du chlorure de potassium, de l'eau et un corps chloré C^4H^3Cl.

Ce corps est gazeux ; sa densité est 2,166. Sa formule représente quatre volumes, comme celle de l'hydrogène bicarboné. On peut donc le considérer comme de l'hydrogène bicarboné dans lequel un équivalent d'hydrogène est remplacé par un équivalent de chlore. On l'a nommé *gaz oléfiant monochloruré*.

Si on traite ce gaz par du perchlorure d'antimoine, on forme un nouveau composé qui a pour formule $C^4H^2Cl^2,HCl$, et qui se transforme, sous l'influence de la potasse, en chlorure de potassium et en $C^4H^2Cl^2$. Ce dernier corps a été nommé *gaz oléfiant bichloruré* : sa formule correspond à quatre volumes de vapeur comme celle du corps précédent.

En soumettant le gaz oléfiant bichloruré à l'action du chlore, on le transforme en C^4HCl^3,HCl, qui, par la potasse, se dédouble en chlorure de potassium et en C^4HCl^3. Ce composé est le *gaz oléfiant trichloruré*, il présente la même condensation de vapeur que les corps précédents (M. Pierre).

Enfin, en faisant passer un excès de chlore sur le gaz oléfiant trichloruré, on lui enlève tout son hydrogène et on le transforme en un chlorure de carbone, fort peu stable, qui a pour composition C^4Cl^4, et qui, en absorbant deux équivalents de chlore, forme le sesquichlorure de carbone de Faraday C^4Cl^6, qui est solide et cristallisable.

On peut donc conclure des observations précédentes que l'hydrogène bicarboné perd successivement son hydrogène, qui est remplacé par un nombre égal d'équivalents de chlore, sans que la molécule chimique soit altérée; les formules des nouveaux composés représentent en effet 4 volumes de vapeur, comme celle de l'hydrogène bicarboné dont ils dérivent.

Il résulte des recherches de M. Malaguti, que l'éther C^4H^5O, soumis à l'influence du chlore, donne naissance à un composé chloré $C^4H^3Cl^2O$ qui a été nommé *éther bichloré* :

$$C^4H^5O + Cl^4 = 2HCl + C^4H^3Cl^2O.$$

Si l'on fait intervenir dans l'action du chlore sur l'éther la radiation solaire, comme l'a reconnu M. Regnault, l'éther perd tout son hydrogène et produit un composé cristallin qui est l'éther perchloré C^4Cl^5O :

$$C^4H^5O + Cl^{10} = 5(HCl) + C^4Cl^5O.$$

M. Regnault a également démontré que le chlore enlevait successivement les cinq équivalents d'hydrogène de l'éther chlorhydrique en produisant une série de composés chlorés dont le point d'ébullition s'élève à mesure que la quantité de chlore augmente dans leur molécule, et dont la densité de vapeur représente quatre volumes.

Les éthers neutres soumis à l'action du chlore sec sous l'influence de

la lumière diffuse, ne perdent en général que deux molécules d'hydrogène qui sont remplacées par deux molécules de chlore.

L'hydrogène expulsé paraît provenir de l'éther. En effet, prenant pour exemple l'éther formique C^4H^5O,C^2HO^3, cet éther deviendra $C^4H^3Cl^2O,C^2HO^3$, lorsqu'il aura subi l'action du chlore sec sous l'influence de la lumière diffuse. Mais si, par un agent oxidant, on lui enlève son chlore et qu'on mette à la place de l'oxigène, on produira de l'acide acétique $C^4H^3O^3$. C'est ce qui arrive effectivement lorsqu'on traite l'éther formique chloruré par la potasse :

$$C^4H^3Cl^2O,C^2HO^3 + 4KO = KO,C^2HO^3 + KO,C^4H^3O^3 + 2KCl.$$

Il paraît donc incontestable que l'acétate qui se forme par l'action de l'alcali sur l'éther formique chloré provient de la déchloruration et en même temps de l'oxidation de l'éther.

Il y a cependant des cas particuliers où le chlore paraît agir simultanément sur l'hydrogène de l'acide et de l'alcool. Ce fait s'observe lorsqu'on soumet l'éther œnanthique à l'action du chlore.

Lorsqu'on fait agir le chlore sur les éthers, sous l'influence de la lumière solaire et d'une température convenablement élevée, tout l'hydrogène de l'éther neutre est chassé sous la forme d'acide chlorhydrique, et remplacé par une quantité équivalente de chlore. De tous les éthers étudiés, l'éther succinique seul fait exception; il conserve toujours un équivalent d'hydrogène. Les éthers ainsi modifiés par le chlore sont très instables; l'alcool, les dissolutions alcalines et l'ammoniaque les décomposent.

Soumis à l'action de la chaleur, tous les oxi-éthers perchlorés se décomposent et donnent des produits qui varient suivant la nature de l'éther; mais parmi ces produits figure toujours l'aldéhyde perchloré $C^4Cl^4O^2$.

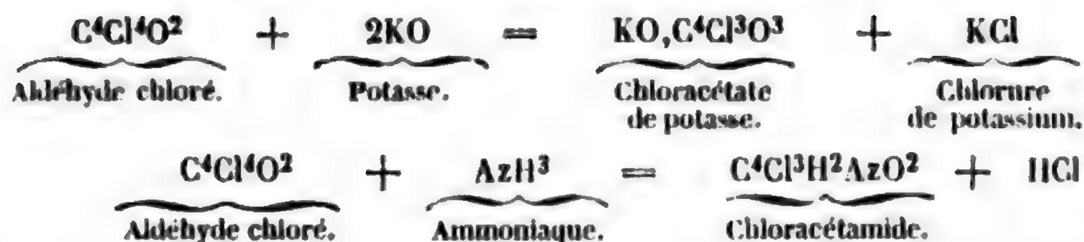
Par l'action de l'alcool et de la potasse, les éthers chlorés donnent des produits variés, parmi lesquels on rencontre constamment de l'*acide chloracétique* $C^4Cl^3HO^4$, ou les produits de sa décomposition.

L'ammoniaque, en réagissant sur les éthers chlorés, produit de la *chloracétamide* $C^4Cl^3H^2AzO^2$, tantôt seule, tantôt accompagnée d'autres corps amidés.

Pour bien faire comprendre ces différentes métamorphoses, nous rappellerons que l'éther perchloré C^4Cl^5O, exposé à une température de 300°, se dédouble en sesquichlorure de carbone et en aldéhyde chloré :

$$2(C^4Cl^5O) = C^4Cl^4O^2 + C^4Cl^6 \quad \text{(Malaguti).}$$

L'aldéhyde chloré, de son côté, se transforme en acide chloracétique sous l'influence des corps oxidants, et en chloracétamide par l'action de l'ammoniaque :



$$\underbrace{C^4Cl^4O^2}_{\text{Aldéhyde chloré.}} + \underbrace{2KO}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{KO,C^4Cl^3O^3}_{\text{Chloracétate de potasse.}} + \underbrace{KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}}$$

$$\underbrace{C^4Cl^4O^2}_{\text{Aldéhyde chloré.}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{C^4Cl^3H^2AzO^2}_{\text{Chloracétamide.}} + HCl$$

On peut admettre également que l'éther perchloré C^4Cl^5O se transforme en acide chloracétique sous l'influence des corps oxidants :

$$C^4Cl^5O + 3KO = KO,C^4Cl^3O^3 + KCl.$$

Cette transformation ne se réalise pas pour l'éther perchloré isolé ; mais on conçoit que cette substance, engagée dans un système très instable, acquiert elle-même assez d'instabilité pour être décomposée par la potasse.

Ainsi, en admettant dans tous les éthers chlorés la présence du corps C^4Cl^5O, on conçoit que, par la chaleur, ces éthers donnent toujours de l'aldéhyde chloré, par l'ammoniaque de la chloracétamide et par les agents oxidants de l'acide chloracétique.

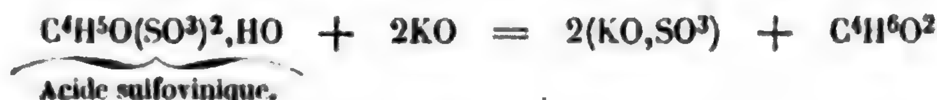
Les autres produits secondaires qui prennent naissance varient avec la nature de l'acide engagé en combinaison avec l'éther.

Les généralités que nous venons d'exposer sur les éthers chlorés dérivés de l'alcool ordinaire sont applicables, sans aucune exception, aux éthers chlorés provenant de l'esprit de bois (Cahours).

Les dissolutions alcalines attaquent tous les éthers en les décomposant avec plus ou moins de promptitude :

$$\underbrace{C^4H^5O,C^4H^3O^3}_{\text{Éther acétique.}} + KO + HO = \underbrace{KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}}$$

Les éthers acides (acides viniques) se combinent d'abord avec les alcalis, et se décomposent ensuite lorsqu'on expose la combinaison à l'action d'une température élevée :



$$\underbrace{C^4H^5O(SO^3)^2,HO}_{\text{Acide sulfovinique.}} + 2KO = 2(KO,SO^3) + C^4H^6O^2$$

L'ammoniaque en dissolution décompose presque tous les oxi-éthers neutres ; l'action se produit quelquefois immédiatement, comme pour les éthers oxalique, mucique, et plus souvent à la suite d'un long contact. Le produit de cette action est ordinairement une amide :

$$\underbrace{C^4H^5O,C^4H^3O^3}_{\text{Éther acétique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^5AzO^2}_{\text{Acétamide.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}}$$

On a considéré pendant longtemps, en France, l'éther C^4H^5O comme un hydrate d'hydrogène bicarboné C^4H^4,HO ; dans cette hypothèse, l'alcool

devenait un bi-hydrate d'hydrogène bicarboné $C^4H^6O^2 = C^4H^4,2HO$. L'hydrogène bicarboné C^4H^4 était comparé à une véritable base et particulièrement à l'ammoniaque ; les éthers formés par les hydracides étaient des chlorhydrates, des bromhydrates, des iodhydrates, etc., d'hydrogène carboné :

$C^4H^4,HCl.$

$C^4H^4,HBr.$

$C^4H^4,HI.$

$C^4H^4,HS.$

Les éthers neutres étaient des sels hydratés d'hydrogène bicarboné :

Éther oxalique $= C^4H^4,HO,C^2O^3.$

Éther acétique $= C^4H^4,HO,C^4H^3O^3.$

Éther azotique $= C^4H^4,HO,AzO^5.$

Les éthers acides (acides viniques) devenaient des sels acides et hydratés d'hydrogène bicarboné :

Acide sulfovinique. . . . . $C^4H^4,(SO^3)^2,2HO.$

Un sulfovinate devenait un sulfate double formé par une base métallique et par l'hydrogène bicarboné.

Sulfovinate de potasse. . . . $(C^4H^4.SO^3),(KO,SO^3),HO.$

Cette théorie, qui a rendu à la science des services signalés et qui a expliqué pendant longtemps, d'une manière satisfaisante, tous les faits connus, est généralement abandonnée aujourd'hui. M. Regnault a démontré en effet que l'éther chlorhydrique, qui, dans la théorie dont nous parlons, est un chlorhydrate d'hydrogène carboné C^4H^4,HCl, soumis à l'action du chlore, se décompose de la manière suivante :

$C^4H^4,HCl + 2Cl = C^4H^3Cl,HCl + HCl.$

$C^4H^3Cl,HCl + 2Cl = C^4H^2Cl^2,HCl + HCl.$

$C^4H^2Cl^2,HCl + 2Cl = C^4HCl^3,HCl + HCl.$

$C^4HCl^3,HCl + 2Cl = C^4Cl^4,HCl + HCl.$

$C^4Cl^4,HCl + 2Cl = C^4Cl^6 + HCl.$

On arrive donc à cette conséquence inadmissible, que, dans le composé C^4Cl^4,HCl, le chlore quitterait l'hydrogène pour se combiner de nouveau avec cet élément et constituer de l'acide chlorhydrique : il est évident que si dans le corps C^4Cl^4,HCl l'hydrogène se trouvait à l'état d'acide chlorhydrique, il ne pourrait être enlevé par le chlore pour produire de l'acide chlorhydrique. Cependant l'expérience démontre qu'il se forme dans cette réaction de l'acide chlorhydrique, et que le composé C^4Cl^4,HCl se transforme en C^4Cl^6 sous l'influence du chlore. Cette observation est

une de celles qui ont le plus contribué à faire rejeter la *théorie de l'hydrogène carboné*.

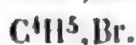
En Allemagne, on considère l'éther C^4H^5O comme formé par la combinaison de l'oxigène avec un radical hypothétique C^4H^5, auquel on a donné le nom d'*éthyle*.

L'éther devient alors l'oxide d'éthyle C^4H^5,O.

L'alcool est l'hydrate d'oxide d'éthyle $C^4H^6O^2 = C^4H^5,O,HO$.

Les éthers formés par les hydracides deviennent des composés comparables aux chlorures, bromures, sulfures métalliques, dans lesquels le chlore, le brome, le soufre sont combinés à l'éthyle. Dans la théorie de l'éthyle, ces composés sont représentés par les formules suivantes :

$C^4H^5,Cl.$


$C^4H^5,Br.$

$C^4H^5,I.$

$C^4H^5,S.$

Un éther composé devient un sel ordinaire dans lequel la base est l'oxide d'éthyle :

Éther oxalique. . . . . . . $C^4H^5,O,C^2O^3.$

Éther acétique. . . . . . . $C^4H^5,O,C^4H^3O^3.$

Éther azotique. . . . . . . $C^4H^5,O,AzO^5.$

Cette théorie ingénieuse présente toutefois l'inconvénient d'avoir pour base et pour point de départ l'existence d'un radical composé, l'éthyle C^4H^5, qu'il a été impossible d'isoler. Et de plus, le chlorure d'éthyle C^4H^5,Cl (éther chlorhydrique) ne paraît pas se comporter comme une combinaison de chlore avec un radical ; on peut en effet le distiller sur du potassium sans en opérer la décomposition (Regnault). On reconnaît en outre que les éthers composés ne présentent pas les réactions des véritables sels ; les acides qu'ils contiennent ne sont pas accusés par leurs réactions ordinaires ; ainsi l'éther oxalique ne précipite pas par les sels de chaux : la potasse ne décompose ces éthers qu'avec lenteur.

Dans l'étude de l'alcool et des éthers, au lieu de chercher à démontrer que l'alcool est un bi-hydrate d'hydrogène carboné ou un hydrate d'oxide d'éthyle, nous le considérerons simplement comme formant une molécule ternaire $C^4H^6O^2$ qui se dédouble avec une grande facilité en eau et en éther. Dans cette manière de voir, tous les produits que l'on a obtenus avec l'alcool ou l'éther peuvent se déduire, ainsi que M. Regnault l'a fait remarquer, par de simples substitutions de la molécule C^4H^5O, considérée comme molécule primitive.

L'éther C^4H^5O est basique relativement aux oxacides ; il s'unit à eux et forme les éthers composés. Exemple : l'éther acétique $C^4H^5O,C^4H^3O^3$;

l'éther oxalique C^4H^5O,C^2O^3. L'eau se comporte comme un oxacide, et l'hydrate d'éther, ou alcool, a pour formule C^4H^5O,HO.

En se combinant avec une proportion d'acide double de celle qui existe dans les éthers composés, la molécule C^4H^5O forme les éthers acides ou acides viniques. Exemple :

Acide sulfovinique. . . . . $C^4H^5O,(SO^3)^2,HO$.

La formation des éthers à hydracides devient également simple. En faisant réagir l'acide chlorhydrique, par exemple, sur l'éther C^4H^5O ou sur son hydrate, l'alcool, l'oxigène est enlevé à l'état d'eau par l'hydrogène de l'hydracide et remplacé par son équivalent de chlore. Exemple :

$$C^4H^5O + HCl = HO + C^4H^5Cl.$$

L'oxigène ou le chlore des molécules C^4H^5O et C^4H^5Cl peuvent être à leur tour remplacés par du soufre, de l'iode, du brome, du cyanogène, etc.

Sous l'influence d'une action oxidante, l'éther C^4H^5O ou son hydrate, l'alcool, perd un équivalent d'hydrogène qui est remplacé par un équivalent d'oxigène, et l'on obtient ainsi l'aldéhyde $C^4H^4O^2$. Une oxidation plus prolongée change l'éther en acide acétique $C^4H^3O^3$, qui s'hydrate et devient $C^4H^3O^3,HO$.

Le chlore, en agissant sur l'éther chlorhydrique C^4H^5Cl, chasse successivement 1, 2, 3, 4 et 5 équivalents d'hydrogène qui sont remplacés par 1, 2, 3, 4 et 5 équivalents de chlore.

On a ainsi :

Éther chlorhydrique.	C^4H^5Cl.
— monochloré.	$C^4H^4Cl^2$.
— bichloré.	$C^4H^3Cl^3$.
— trichloré.	$C^4H^2Cl^4$.
— quadrichloré.	C^4HCl^5.
— perchloré.	C^4Cl^5Cl ou C^4Cl^6.

Et, comme l'a constaté M. Regnault, tous ces produits sont représentés par 4 volumes de vapeur, comme l'éther chlorhydrique même dont ils dérivent.

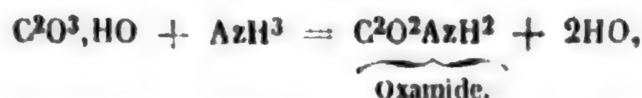
Partant du point de vue que nous venons d'indiquer, M. Regnault a proposé de diviser les éthers en deux classes, les éthers simples et les éthers composés. Les éthers simples sont : l'éther ordinaire C^4H^5O, et tous les éthers à hydracides, c'est-à-dire les éthers qui résultent du remplacement de l'équivalent d'oxigène par un équivalent de soufre, de chlore, de brome, d'iode ou de cyanogène. Les éthers composés résultent de l'union d'un oxacide avec l'éther ; les acides viniques, qui sont des éthers acides, rentreraient dans cette catégorie.

Il est à remarquer que l'éther C^4H^5O, l'éther sulfhydrique C^4H^5S, et l'éther sélénhydrique C^4H^5Se sont représentés par 2 volumes de vapeur.

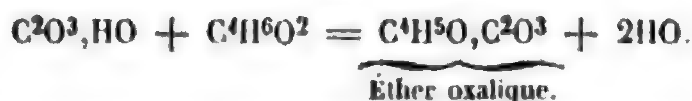
tandis que les éthers chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et cyanhydrique sont représentés par 4 volumes. Nous rappellerons du reste que les équivalents, de l'eau, de l'hydrogène sulfuré et sélénié sont représentés par 2 volumes, tandis que les équivalents des autres hydracides correspondent à 4 volumes.

Les éthers composés ont été assimilés aux sels par quelques chimistes, mais leurs propriétés et leur mode de formation les rapprocheraient plutôt des amides, avec lesquels ils présentent réellement de nombreuses analogies.

Les amides résultent en effet de l'action de l'ammoniaque sur les acides; il se fait dans ce cas une élimination d'eau : les éthers se produisent également par l'action d'un acide sur l'alcool; il s'élimine alors 2 équivalents d'eau :



$$C^2O^3,HO + AzH^3 = \underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}} + 2HO,$$

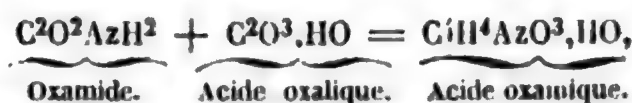


$$C^2O^3,HO + C^4H^6O^2 = \underbrace{C^4H^5O,C^2O^3}_{\text{Éther oxalique.}} + 2HO.$$

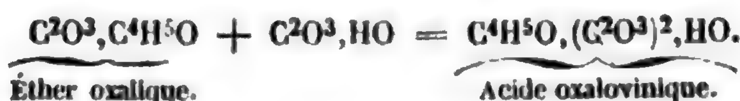
Les amides régénèrent de l'ammoniaque et un acide, lorsqu'on les soumet à une influence hydratante; les éthers se décomposent dans les mêmes circonstances en acide et en alcool.

Les acides polybasiques donnent des acides amidés par l'action de l'ammoniaque; les mêmes acides produisent des éthers acides (acides viniques) dans leur action sur l'alcool.

Un amide acide peut être considéré comme une combinaison d'un amide avec un acide; et de même un éther acide est une combinaison d'un éther neutre avec un acide :



$$\underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}} + \underbrace{C^2O^3,HO}_{\text{Acide oxalique.}} = \underbrace{C^4H^4AzO^3,HO}_{\text{Acide oxamique.}},$$



$$\underbrace{C^2O^3,C^4H^5O}_{\text{Éther oxalique.}} + C^2O^3,HO = \underbrace{C^4H^5O,(C^2O^3)^2,HO}_{\text{Acide oxalovinique.}}.$$

On voit donc qu'il existe un parallélisme incontestable entre les formules qui interprètent les réactions des éthers et celles des amides. Nous dirons également qu'il paraît exister un grand rapport entre les corps gras et les éthers. En effet, les corps gras sont neutres et stables, comme les éthers. Ils se saponifient, c'est-à-dire qu'ils se décomposent par l'action des alcalis, en produisant un acide et un corps ternaire qui peut être assimilé à un alcool (glycérine).

Si l'on compare la composition d'un corps gras saponifiable avec la composition des produits provenant de sa saponification, on trouve que la différence consiste en un certain nombre d'équivalents d'eau : ce ré-

sultat est le même que celui que nous avons constaté en parlant de la décomposition des éthers par les alcalis.

Les éthers neutres se produisent souvent par l'action directe d'un acide sur l'alcool : on a formé également un corps gras neutre, la butyrine, en faisant agir la glycérine sur l'acide butyrique.

Les éthers, les amides et les corps gras paraissent donc former un groupe de corps qui, dans toutes leurs réactions, présentent les plus grandes analogies.

ALCOOL. $C^4H^6O^2$.

L'alcool est le produit de la fermentation des sucres ou des liquides sucrés : on le retire par la distillation du vin, du cidre ou de la bière et de toutes les liqueurs qui ont subi la fermentation alcoolique ; l'alcool résultant de la distillation des liquides fermentés, sans addition d'aucune matière desséchante, retient toujours une certaine quantité d'eau qu'il faut lui enlever.

Pour préparer dans les laboratoires l'alcool anhydre ou absolu, on prend l'alcool à 85 ou 90° du commerce, on l'introduit dans une cornue en verre aux trois quarts remplie de petits fragments de chaux vive de la grosseur d'une noisette. L'alcool doit recouvrir entièrement la chaux. Après vingt-quatre heures de contact, on place la cornue dans un bain-marie, dont on fait bouillir l'eau, et l'on maintient la distillation jusqu'à ce qu'il ne distille plus d'alcool. Ce liquide distillé une seconde et une troisième fois sur de nouvelles quantités de chaux caustique, peut être considéré comme absolument anhydre, Plusieurs autres oxides, divers sels, tels que le sulfate de cuivre anhydre, le carbonate de soude, et surtout le carbonate de potasse, peuvent être aussi employés à la déshydratation de l'alcool. Ce dernier sel, étant insoluble dans l'alcool, permet d'obtenir ce liquide anhydre sans avoir recours à la distillation.

On a depuis longtemps remarqué que l'alcool, conservé dans des vases poreux ou dans des vessies, s'y concentre à la longue. L'eau, par un effet d'endosmose, passe plus facilement à travers les membranes que l'alcool ; mais ce dernier liquide ne peut être ainsi amené au delà de 95 à 98° centésimaux. Il enlève d'ailleurs à la vessie une substance grasse qui lui donne une odeur et une saveur désagréables.

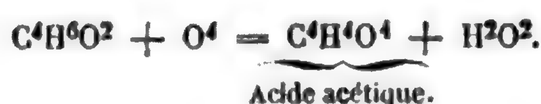
Le chlorure de calcium ne peut être employé à concentrer l'alcool, parce qu'il forme avec ce liquide une combinaison qui se détruit quand on la chauffe, en laissant échapper à la fois de la vapeur aqueuse et de la vapeur alcoolique.

Il existe des appareils à distillation continue dans lesquels l'alcool subit

successivement plusieurs rectifications qui l'amènent à un état de déshydratation presque complète. Enfin on peut obtenir l'alcool anhydre en plaçant dans le vide un vase contenant de l'alcool aqueux qu'on entoure de fragments de chaux. Ce dernier procédé trouve surtout une application utile dans le cas où l'on a pour but d'obtenir à l'état de pureté des corps solubles dans l'alcool aqueux et insolubles dans ce liquide anhydre.

L'alcool est un liquide incolore, très fluide, d'une saveur brûlante et caustique ; il est vénéneux quand il est concentré ; son injection dans les veines détermine immédiatement la mort : dans ce cas, il agit sans doute en coagulant l'albumine du sang. Sa densité, à la température de 15°, déterminée par M. Gay-Lussac, est de 0,794. L'alcool bout à 78°,41. Il ne peut être solidifié par le froid. La densité de vapeur de l'alcool obtenue par l'expérience est de 1,6133. L'alcool est soluble dans l'eau en toutes proportions ; il est très inflammable ; sa flamme est jaunâtre et dépose quelquefois du charbon ; l'alcool faible brûle avec une flamme bleue.

L'alcool se transforme en acide acétique en présence de l'oxigène, sous l'influence du noir de platine ou des ferments. En négligeant les réactions intermédiaires, l'acétification de l'alcool peut être représentée par la formule suivante :

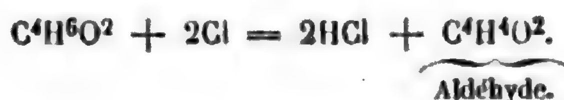


$$C^4H^6O^2 + O^4 = \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} + H^2O^2.$$

L'oxigène se dissout plus facilement dans l'alcool que dans l'eau.

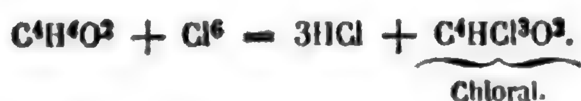
Lorsqu'on introduit dans un flacon un mélange d'oxigène et de vapeur alcoolique et qu'on y fait passer une étincelle électrique, il se produit aussitôt une explosion.

Le chlore agit facilement sur l'alcool ; il commence d'abord par lui enlever 2 équivalents d'hydrogène, et le change en aldéhyde :



$$C^4H^6O^2 + 2Cl = 2HCl + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}}$$

Sous l'influence d'un excès de chlore, l'aldéhyde donne naissance à un produit chloré connu sous le nom de chloral :

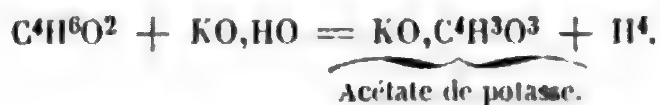


$$C^4H^4O^2 + Cl^6 = 3HCl + \underbrace{C^4HCl^3O^2}_{\text{Chloral.}}$$

Le brôme agit sur l'alcool comme le chlore. Le potassium décompose l'alcool, dégage de l'hydrogène et produit un corps qui peut être considéré comme une combinaison de potasse et d'éther (Liebig) :

$$C^4H^6O^2 + K = KO,C^4H^5O + H.$$

Lorsqu'on fait passer sur de l'hydrate de potasse chauffé au rouge sombre, de la vapeur d'alcool, il se forme, d'après les observations de MM. Dumas et Stas, de l'acétate de potasse, et l'on constate en même temps un dégagement d'hydrogène :



$$C^4H^6O^2 + KO,HO = \underbrace{KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}} + H^4.$$

Les hydrates de potasse et de soude se dissolvent très facilement dans l'alcool, mais finissent à la longue par l'altérer en le transformant en une substance brune résinoïde. L'alcool qui tient en dissolution de la potasse devient un agent de réduction très puissant ; c'est ainsi que M. Liebig a obtenu le noir de platine en faisant agir sur le protochlorure de platine un mélange d'alcool et de potasse.

Les acides qui cèdent facilement leur oxigène, tels que les acides permanganique, chromique, azotique, chlorique, bromique, etc., oxident rapidement l'alcool en déterminant souvent son inflammation.

Plusieurs sels solubles ou même insolubles dans l'alcool, peuvent communiquer à sa flamme des colorations très diverses et qui servent à caractériser ces sels : c'est ainsi que la flamme de l'alcool est colorée en pourpre par les sels de strontiane, en rouge par les sels de chaux, en vert par les sels de cuivre.

L'alcool possède une certaine affinité pour l'eau ; on constate, dans le mélange de ces deux corps, une élévation très sensible de température. L'alcool prend de l'humidité à l'air et devient rapidement aqueux : la plupart des corps organiques que l'on plonge dans l'alcool perdent une partie de leur eau et peuvent alors se conserver sans altération.

L'alcool précipite de leurs dissolutions aqueuses un certain nombre de sels à l'état anhydre. Lorsqu'on mélange de l'alcool et de l'eau, on observe une contraction de volume ; le maximum de contraction se présente pour un mélange de 53,739 p. d'alcool anhydre et de 49,836 p. d'eau. Ces 103,775 volumes de mélange se réduisent à 100, et la densité du liquide déterminé à 10° est de 0,927. Dans cet état d'hydratation, l'alcool a pour formule $C^4H^6O^2,6HO$.

L'alcool, mêlé à de la neige, produit un froid qui peut aller de 0° jusqu'à — 37°.

L'alcool est employé souvent comme dissolvant ; il dissout $\frac{1}{100}$ de soufre et $\frac{1}{110}$ de phosphore : le brome, l'iode, les hydrates de potasse et de soude, les sulfures alcalins, se dissolvent facilement dans l'alcool ; les chlorures, bromures et iodures solubles dans l'eau sont en général solubles dans l'alcool. La plupart des sels déliquescents, excepté le carbonate de potasse, sont solubles dans l'alcool. Lorsqu'on ajoute dans un mélange d'eau et d'alcool un sel qui est, comme le carbonate de potasse, à la fois insoluble dans l'alcool et très soluble dans l'eau, on voit l'alcool

se séparer du liquide et former à sa surface comme une couche huileuse.

M. Graham a reconnu qu'un certain nombre de sels, tels que les chlorures de calcium, de zinc, de manganèse, de fer et de magnésium, les azotates de magnésie et de chaux, etc., se séparent de leurs dissolutions alcooliques en retenant de l'alcool, qui joue dans ce cas le rôle d'eau de cristallisation.

L'alcool est surtout employé dans les recherches de chimie organique pour dissoudre les résines, les alcaloïdes et purifier les acides gras.

L'alcool peut s'opposer à l'action de certains acides sur les bases; cette propriété curieuse a été observée par M. Chevreul. Les acides alcoolisés ne réagissent en général sur les bases que lorsque le nouveau sel qui peut prendre naissance est soluble dans l'alcool.

La présence de l'alcool empêche également les acides les plus énergiques de réagir sur la teinture bleue de tournesol.

On donne le nom d'*eau-de-vie* à des mélanges d'alcool et d'eau qui contiennent des parties à peu près égales de ces deux liquides; l'*esprit* du commerce est un alcool qui contient moins d'eau que l'eau-de-vie. La richesse d'un esprit s'apprécie presque toujours d'après la quantité d'alcool réel qu'il contient; il n'en est pas de même d'une eau-de-vie; sa valeur n'est pas toujours proportionnelle à la quantité d'alcool qu'elle renferme; elle dépend souvent de son cru et de son ancienneté. On a essayé pendant un certain temps les *esprits* du commerce en les jetant sur de la poudre et en les enflammant ensuite; lorsque la poudre prenait feu, l'esprit était jugé de forte qualité. Cette épreuve ne comportait aucune exactitude.

Pour soumettre un esprit à la *preuve de Hollande*, on l'introduit dans un flacon et on l'agite vivement; s'il *perle*, il marque alors 19° à l'aréomètre de Cartier. C'est à cet esprit qu'on a rapporté tous ceux du commerce. Il est devenu un type commercial, et contient environ la moitié de son volume d'eau.

On donne le nom de *trois-six* à un esprit dont 3 volumes mélangés à 3 volumes d'eau donnent un esprit pouvant perler.

En France, l'alcoomètre légal est celui de M. Gay-Lussac : il exprime immédiatement la quantité d'alcool absolu que contient une liqueur : l'expérience doit être faite à 15°; si la liqueur n'a pas cette température, on l'y amène facilement en la chauffant avec la main. Du reste, M. Gay-Lussac a donné des tables de correction qui permettent, au moyen de l'alcoomètre, de déterminer la richesse d'une liqueur alcoolique prise à différentes températures.

Le principe de la graduation de cet instrument est fort simple. L'alcoomètre, mis dans l'alcool absolu, s'enfonce jusqu'à un point où l'on marque 100°; placé dans l'eau distillée pure, il s'arrête à un point qui

est le zéro. Cette échelle est divisée ensuite en 100 parties à l'aide de mélanges d'eau et d'alcool en proportions connues. Il ne faut pas oublier que cet instrument indique des relations de volume et non de poids.

On se sert encore dans le commerce de l'aréomètre de Cartier, ou pèse-liqueur. Dans cet instrument, l'eau distillée marque 10° et l'alcool anhydre marque 44°.

L'alcool présente la composition centésimale suivante :

Carbone.	=	52,67
Hydrogène.	=	12,90
Oxigène.	=	34,43
		100,00

En transformant cette composition centésimale en équivalents, on reconnait que la formule la plus simple de l'alcool serait C^2H^3O. On est convenu généralement de doubler cette formule et de représenter l'équivalent de l'alcool par $C^4H^6O^2$. Cette dernière formule satisfait mieux aux réactions chimiques ; elle permet d'interpréter plus simplement les transformations que l'alcool éprouve sous l'influence des réactifs. Du reste, la formule $C^4H^6O^2$ correspond à 4 volumes de vapeur : cette condensation est celle que l'on observe le plus généralement.

M. Gay-Lussac a démontré le premier que l'alcool pouvait être considéré comme un hydrate d'hydrogène bicarboné, et qu'en ajoutant 1 volume de vapeur d'eau à 1 volume d'hydrogène bicarboné, on obtenait un volume de vapeur d'alcool :

1 volume de vapeur d'eau.	=	0,622
1 volume d'hydrogène bicarboné . .	=	0,985
Vapeur d'alcool. . .	=	1,607

ACTION DE L'ALCOOL SUR LES SELS.

D'après les observations de M. Graham, plusieurs sels se combinent avec l'alcool. Ce chimiste a reconnu qu'en faisant dissoudre de l'azotate de magnésie dans de l'alcool, on obtenait des cristaux nacrés qui retenaient 73 p. 100 d'alcool. L'azotate de chaux forme avec l'alcool un composé cristallisable qui contient 41 p. 100 d'alcool.

Le chlorure de manganèse se combine également avec l'alcool et donne des cristaux qui renferment 52 p. 100 d'alcool.

La combinaison d'alcool et de chlorure de calcium est représentée par la formule $CaCl,2(C^4H^6O^2)$.

Le chlorure de zinc s'unit facilement à l'alcool. M. Masson a reconnu que cette combinaison se décompose par l'action de la chaleur et qu'elle dégage des quantités considérables d'éther C^4H^5O. M. Masson est parvenu, au moyen du chlorure de zinc, à éthérifier l'alcool avec autant de facilité que par l'acide sulfurique. Ce chimiste a reconnu, en outre, qu'en faisant agir, à une température de 200° environ, le chlorure de zinc sur l'alcool, on produisait deux carbures d'hydrogène nouveaux. L'un est représenté par la formule C^8H^7, et bout à 100°; l'autre a pour composition C^8H^9. Son point d'ébullition est de 300°. La somme de ces deux carbures d'hydrogène représente l'hydrogène bicarboné :

$$C^8H^7 + C^8H^9 = 4(C^4H^4).$$

M. Kuhlmann a particulièrement étudié les combinaisons que l'alcool contracte avec les chlorures de fer, d'antimoine, d'arsenic et d'aluminium.

Le bichlorure d'étain forme, avec l'alcool, un composé cristallin qui fond à 75°, et se décompose vers 140° en donnant de l'éther et de l'éther chlorhydrique. Les chlorures d'antimoine et d'aluminium se combinent à l'alcool avec dégagement de chaleur, et donnent des composés cristallisables qui, par l'action de la chaleur, dégagent de l'éther et de l'éther chlorhydrique.

Les fluorures de bore et de silicium sont absorbés par l'alcool anhydre avec dégagement de chaleur, comme l'avaient reconnu MM. Gay-Lussac et Thénard. D'après M. Desfosses, lorsqu'on distille la combinaison d'alcool et de fluorure de bore, on forme de l'éther. D'après M. Kuhlmann, le produit distillé serait une combinaison de fluorure de bore et d'éther. La combinaison d'alcool et de fluorure de silicium distille sans altération vers 160° et ne donne pas d'éther ; lorsqu'on la traite par de la potasse, elle régénère de l'alcool pur.

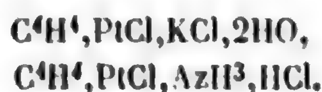
ACTION DU BICHLORURE DE PLATINE SUR L'ALCOOL.

L'action du bichlorure de platine sur l'alcool a été surtout étudiée par MM. Dœbereiner, Berzelius, Liebig et Zeise.

Lorsqu'on fait dissoudre dans l'alcool du bichlorure de platine $PtCl^2$, l'alcool éprouve une oxidation partielle : il se dégage de l'aldéhyde, de l'éther acétique, de l'éther chlorhydrique, et il reste dans la liqueur un composé $C^4H^4PtCl^2$. Ce corps soumis à l'action de certains oxides, de la magnésie par exemple, forme du chlorure de magnésium et donne un corps qui paraît avoir pour formule C^4H^4,PtO^2.

Si l'on traite le composé $C^4H^4,(PtCl^2)$ par de l'azotate d'argent, la moitié du chlore se précipite à l'état de chlorure d'argent, et il se produit un nouveau corps qui a pour formule $C^4H^4,PtCl$.

Le composé $C^4H^4,PtCl$ peut se combiner avec le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque, et forme les corps suivants :



$$C^4H^4,PtCl,KCl,2HO,$$
$$C^4H^4,PtCl,AzH^3,HCl.$$

ALDÉHYDE.

Ce corps a été découvert par M. Dœbereiner ; mais c'est M. Liebig qui a fait connaître sa composition et ses principales propriétés. Le nom d'aldéhyde signifie alcool déshydrogéné. En effet, l'aldéhyde $C^4H^4O^2$ diffère de l'alcool $C^4H^6O^2$ par 2 équivalents d'hydrogène. L'aldéhyde se produit dans un grand nombre de circonstances : on l'obtient dans la préparation de l'éther azoteux ; il se forme dans la préparation du fulminate de mercure, dans les combustions incomplètes de l'alcool, dans les produits de la décomposition de l'alcool et de l'éther par la chaleur ; mais on obtient surtout l'aldéhyde en distillant 6 parties d'acide sulfurique, 4 parties d'eau et 4 parties de peroxide de manganèse. On mélange la liqueur distillée avec de l'éther ammoniacal ; il se forme une combinaison cristalline d'aldéhyde et d'ammoniaque, que l'on nomme *aldéhydate d'ammoniaque* et qui a pour formule $C^4H^4O^2$, AzH^3. Ce corps cristallise en rhomboèdres aigus d'un volume assez considérable. En distillant l'aldéhydate d'ammoniaque avec de l'acide sulfurique étendu, on obtient de l'aldéhyde qu'on rend anhydre par une rectification sur du chlorure de calcium.

L'aldéhyde est liquide, incolore, très limpide, d'une odeur éthérée et suffocante ; il bout à 21°. Sa densité est de 0,790. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il est combustible et brûle avec une flamme pâle. Il dissout le phosphore, le soufre et l'iode ; le chlore et le brome le transforment en *chloral* et en *bromal*. L'aldéhyde se change, au contact des alcalis, en une substance résineuse brune.

L'aldéhyde est remarquable par son affinité pour l'oxigène ; il réduit plusieurs sels métalliques. Lorsqu'on le met en contact avec l'azotate d'argent, il détermine presque immédiatement la décomposition du sel ; le métal se précipite avec tout son éclat métallique et vient tapisser l'intérieur des vases dans lesquels la réaction s'est faite. Cette propriété, qui est caractéristique, sert à reconnaître de petites quantités d'aldéhyde. L'aldéhyde peut absorber 1 équivalent d'oxigène et se transformer en *acide acéteux* qui a pour formule $C^4H^3O^2,HO$. L'acide acéteux se forme également lorsqu'on fait réagir l'oxide d'argent sur l'aldéhyde ; on le nomme quelquefois *acide aldéhydique*.

C'est encore cet acide qui a reçu le nom d'*acide lampique* ou *acide de la lampe sans flamme*, et qui prend naissance lorsque la vapeur d'alcool éprouve sous l'influence des corps divisés, comme la mousse ou le fil de platine, une combustion incomplète. L'acide acéteux peut absorber 1 équivalent d'oxigène et se transformer complétement en acide acétique.

L'alcool soumis à l'influence d'agents oxidants donne donc naissance aux corps suivants :

Alcool	=	$C^4H^6O^2$,
Aldéhyde	=	$C^4H^4O^2$,
Acide acéteux . . .	=	$C^4H^4O^3$,
Acide acétique. . .	=	$C^4H^4O^4$.

Dans la fabrication de l'acide acétique, lorsque l'alcool s'acidifie, il se forme probablement de l'aldéhyde et de l'acide acéteux qui donnent quelquefois au vinaigre une saveur particulière.

Lorsqu'on suspend dans un flacon qui contient une petite quantité d'alcool, une capsule remplie de noir de platine, la vapeur alcoolique éprouve, sous l'influence du métal divisé, une oxidation lente et se transforme en un liquide qui a reçu le nom d'*acétal*. M. Stas a prouvé que l'acétal était formé par la combinaison de 2 équivalents d'éther avec un équivalent d'aldéhyde.

Si l'on fait passer des vapeurs d'acide cyanique dans de l'aldéhyde anhydre, l'action est très vive, et il se dégage de l'acide carbonique. En ayant soin de refroidir, on obtient un acide particulier qui a été nommé par MM. Wœhler et Liebig *acide trigénique* $C^8H^6Az^3O^3,HO$.

L'acide trigénique est à peine soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau ; ses cristaux ont la forme de petits prismes que la chaleur décompose.

M. Liebig a reconnu qu'à la température ordinaire, l'aldéhyde éprouve une transformation isomérique, et se change en un corps cristallisant en aiguilles blanches prismatiques, qui a été nommé *métaldéhyde*. Ce corps se volatilise à 120° sans éprouver la fusion.

D'après M. Fehling, l'aldéhyde, exposé pendant un certain temps à la température de 0°, éprouve une nouvelle modification isomérique, et se transforme en un produit blanc, cristallin, qui a reçu le nom d'*élaldéhyde*.

L'élaldéhyde fond à 2°, est très inflammable, ne se brunit pas par l'action de la potasse, ne réduit pas les sels d'argent, et ne se combine pas avec les alcalis.

L'action de la potasse sur l'aldéhyde a été étudiée récemment par M. Weidenbusch. Il a vu que la potasse, en réagissant sur l'aldéhyde, donne du formiate, de l'acétate, et peut-être de l'aldéhydate de potasse ;

il a obtenu en outre une huile particulière, d'une odeur piquante, qui se résinifie à l'air, et une résine d'un jaune orangé, soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau, à peine soluble dans les alcalis.

L'acide sulfurique et l'acide azotique ne paraissent exercer sur l'aldéhyde qu'une action de contact. L'aldéhyde pur, étendu de la moitié de son volume d'eau, et mis en contact, au-dessous de 0°, avec une trace d'acide sulfurique ou d'acide azotique, dépose de petites aiguilles qui paraissent consister en métaldéhyde de la modification insoluble. Le liquide surnageant contient un nouvel isomère de l'aldéhyde $C^{12}H^{12}O^{6}$. Sa densité est de 4,583. Il est très fluide, limpide, d'une odeur aromatique, d'une saveur âcre et brûlante. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement; il est moins soluble dans l'eau. Ce corps bout à 125°. Il s'acidifie à l'air, et se convertit en aldéhyde par l'action de l'acide sulfurique.

L'aldéhyde forme, en présence de l'eau et de l'hydrogène sulfuré, une huile épaisse et limpide, d'une odeur d'ail fort pénétrante, qui est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, dans l'éther. Elle bout à 180°. Elle a pour formule $C^{12}H^{13}S^{7}$. L'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, en réagissant sur ce corps, produisent de l'hydrogène sulfuré et une substance cristalline $C^{4}H^{4}S^{2}$ que M. Weidenbusch a nommée *mercaptan acétylique*.

Le mercaptan acétylique cristallise en aiguilles blanches, d'une odeur alliacée désagréable; il se sublime à 45°. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, peu soluble dans l'eau. En contact avec l'acide sulfhydrique, il forme de nouveau le composé qui lui a donné naissance; si on le soumet à l'action d'une solution alcoolique d'azotate d'argent, il forme un précipité blanc qui, par la chaleur, laisse déposer du sulfure d'argent : l'alcool retient en solution un composé $C^{12}H^{12}S^{6},2(AgO,AzO^{5})$. L'ammoniaque transforme le composé $C^{12}H^{13}S^{7}$ en un alcaloïde découvert par MM. Wœhler et Liebig, et qu'ils ont appelé *thialdine*.

MM. Wœhler et Liebig ont obtenu également la thialdine par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une dissolution alcoolique d'aldéhydate d'ammoniaque, contenant un excès d'ammoniaque. En faisant agir l'hydrogène sélénié sur l'aldéhydate d'ammoniaque, ces deux chimistes ont obtenu la *sélénaldine*.

Enfin, l'action du sulfure de carbone sur l'aldéhydate d'ammoniaque a donné à MM. Redtenbacher et Liebig une troisième base qu'ils ont nommée *carbothialdine*.

THIALDINE. $C^{12}H^{13}AzS^{4}$.

La thialdine est une base cristallisable, d'une densité de 1,191 à 18°, réfractant fortement la lumière, volatile sans décomposition, fusible à 43°, fort peu soluble dans l'eau, très soluble, au contraire, dans l'alcool et dans l'éther. Elle n'agit pas sur les couleurs végétales, mais se dissout aisément dans les acides et forme des sels cristallisables.

Chauffés avec une solution d'azotate d'argent, les sels de thialdine se décomposent comme la thialdine même, en produisant du sulfure d'argent et un gaz inflammable qui présente les propriétés et l'odeur de l'adéhyde.

La thialdine calcinée avec de la chaux hydratée donne de la quinoléine.

MM. Wœhler et Liebig ont examiné :

Le chlorhydrate de thialdine.	$C^{12}H^{13}AzS^{4},HCl$,
L'azotate de thialdine.	$C^{12}H^{13}AzS^{4},AzO^{5},HO$.

SÉLÉNALDINE. $C^{12}H^{13}AzSe^{4}$.

La sélénaldine a une odeur faible et désagréable ; elle est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau, elle s'altère au contact de l'air.

CARBOTHIALDINE. $C^{5}H^{5}AzS^{2}$.

La carbothialdine est insoluble dans l'eau et dans l'éther, peu soluble à froid dans l'alcool, et très soluble dans l'alcool bouillant.

Cette base, dissoute dans l'alcool, donne, avec l'azotate d'argent, un précipité noir verdâtre qui s'altère peu à peu, et se convertit entièrement en sulfure d'argent. Le bichlorure de mercure précipite la carbothialdine en flocons blancs, épais et caillebottés.

ÉTHER. $C^{4}H^{5}O$.

Le composé qu'on appelle indistinctement *éther*, *éther sulfurique*, *éther hydratique*, *éther normal*, se produit dans un grand nombre de circonstances ; sa formation a été surtout signalée dans les produits de l'action réciproque de l'alcool et des acides sulfurique, phosphorique, arsénique, du fluorure de bore, des chlorures de zinc et d'étain et du potassium, etc.

De tous ces corps celui qui transforme le plus facilement l'alcool en éther, est l'acide sulfurique concentré; aussi l'emploie-t-on pour ainsi dire exclusivement dans cette préparation.

On obtient l'éther en faisant réagir l'acide sulfurique sur l'alcool, à l'aide de la chaleur. L'opération se fait avec facilité dans l'appareil de Scottman, pharmacien de Berlin. (Pl.49.)

Cet appareil se compose : 1° D'une grande cornue en verre, tubulée, que l'on enterre dans un bain de sable jusqu'à la hauteur où le mélange doit s'élever dans la cornue; 2° d'une allonge qui éloigne la cornue du réfrigérant; 3° d'un ballon qui reçoit le bout de l'allonge et dont le col est adapté, au moyen d'un bouchon, à un réfrigérant. (Le serpentin d'un alambic ordinaire peut être avantageusement employé.) A une certaine distance de la cornue se trouve un grand flacon rempli d'alcool, qui porte latéralement à sa base une tubulure qui doit être plus élevée que celle de la cornue. La tubulure du flacon reçoit un tube qui est mis en communication avec la cornue et pénètre, par la tubulure de celle-ci, dans le mélange d'acide sulfurique et d'alcool qui doit fournir l'éther. L'appareil étant disposé, on mêle dans une terrine l'alcool avec l'acide sulfurique en ayant la précaution d'y introduire d'abord l'alcool et d'y verser peu à peu l'acide en agitant sans cesse. Ce mélange, après son refroidissement, est introduit dans la cornue : on l'y porte à l'ébullition; on ouvre ensuite le robinet adapté au tube de verre, et l'on fait arriver continuellement de l'alcool dans la cornue, de manière que ce liquide remplace, pendant toute la durée de l'opération, la portion du produit qui a été distillée.

D'après M. Soubeiran, les proportions d'alcool et d'acide sulfurique qui réussissent le mieux, dans la préparation de l'éther, sont les suivantes :

Alcool à 32° centig.	70 parties.
Acide sulfurique concentré. . . .	100 parties.

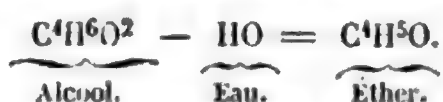
On introduit dans la cornue un thermomètre que l'on maintient à 140° pendant la durée de l'opération. Le même acide sulfurique peut servir pendant plusieurs jours à la conversion de l'alcool en éther.

L'éther qui a distillé est mêlé d'eau, d'alcool, d'une petite quantité d'huile douce de vin, d'acide sulfureux et d'acide sulfovinique. On le met en digestion pendant vingt-quatre heures avec une dissolution de potasse ou de soude caustique, en ayant soin d'agiter de temps en temps le mélange. L'éther vient surnager la dissolution alcaline, et on le rectifie par une ou par deux nouvelles distillations sur de la chaux vive.

Quand on ne veut préparer qu'une petite quantité d'éther à la fois, on peut employer une simple cornue en verre communiquant à un

récipient qu'on a soin de maintenir constamment froid, à l'aide d'un courant d'eau de puits.

Pour comprendre facilement la transformation de l'alcool en éther, il suffit de se rappeler que ces deux composés ne diffèrent entre eux que par les éléments de 1 équivalent d'eau ; en négligeant les réactions intermédiaires, on peut dire que l'acide sulfurique, en réagissant sur l'alcool, détermine simplement l'élimination de 1 équivalent d'eau :



$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} - \underbrace{HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^4H^5O.}_{\text{Éther.}}$$

On avait d'abord pensé que l'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau était la cause déterminante de cette réaction ; mais en remarquant que la présence d'une quantité d'eau assez considérable ne s'opposait pas à la formation de l'éther et que l'on retrouvait de l'eau dans les produits de la distillation, M. Mitscherlich a émis l'opinion que l'acide sulfurique agissait, en quelque sorte, sur l'alcool, comme le platine divisé sur un mélange d'hydrogène et d'oxigène. Plusieurs circonstances semblent, en effet, confirmer cette opinion : telles sont l'éthérification pour ainsi dire indéfinie de l'alcool aqueux par la même quantité d'acide sulfurique et la formation de certains éthers composés, comme l'éther butyrique, sous l'influence du même acide étendu d'une grande quantité d'eau.

L'éther est incolore, très fluide ; son odeur est forte et sa saveur est brûlante. Il est tout à fait neutre. Sa densité, à la température de 12°, est de 0,7237. Son pouvoir réfringent est considérable ; il ne conduit pas l'électricité ; il entre en ébullition, d'après M. Gay-Lussac, à 35°,6.

L'éther produit en s'évaporant un grand froid ; la température s'abaisse de plusieurs degrés au-dessous de zéro. Un froid considérable peut solidifier l'éther. La densité de sa vapeur est de 2,565. 2 volumes de vapeur représentent 1 équivalent d'éther. La vapeur d'éther est lourde ; il arrive fréquemment qu'en tombant sur des corps enflammés ou des charbons rouges, elle prend feu et peut devenir la cause d'accidents graves.

L'éther produit en brûlant une belle flamme blanche fuligineuse, beaucoup plus éclairante que celle de l'alcool.

La vapeur d'éther, mélangée avec l'oxigène ou avec l'air, forme un véritable mélange détonant.

L'éther se dissout dans 10 parties d'eau, et en toute proportion dans l'alcool. L'eau saturée d'éther est plus lourde que ce liquide, et quand on mêle avec 10 parties d'eau plus d'une partie d'éther, on voit surnager au-dessus de l'eau saturée d'éther une couche bien distincte d'éther qui contient elle-même une certaine quantité d'eau. L'éther du commerce est souvent altéré par de l'alcool ; on reconnaît facilement la présence de ce

dernier liquide en mêlant dans un tube gradué l'éther avec une petite quantité d'eau qui dissout surtout l'alcool et diminue le volume de l'éther impur dans des proportions beaucoup plus considérables que s'il était pur.

L'oxigène, à la température ordinaire, acidifie lentement l'éther ; l'oxidation est plus rapide lorsqu'on fait intervenir la chaleur. Si l'on suspend, au-dessus d'une lampe qui contient de l'éther, un fil de platine très fin, on forme ce qu'on appelle une *lampe sans flamme:* le fil de platine devient incandescent; par sa présence, il détermine l'oxidation de l'éther, et cette action chimique développe assez de chaleur pour faire rougir le fil métallique. Il se forme dans ce cas de l'acide acétique, de l'aldéhyde et de l'acide aldéhydique.

On décompose facilement l'éther en le faisant passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge : il se produit alors des carbures d'hydrogène et de l'aldéhyde.

L'éther dissout 1/80 de soufre et 1/37 de phosphore. L'action prolongée du phosphore sur l'éther peut donner naissance, d'après M. Zeise, à des corps organiques phosphorés. L'iode et le brome se dissolvent avec facilité dans l'éther; l'éther absorbe le gaz ammoniac et dissout certains chlorures métalliques, tels que ceux de zinc, de mercure, d'or, etc. M. Kuhlmann a obtenu une combinaison cristalline d'éther et de perchlorure de fer. L'éther forme également des composés définis en s'unissant à d'autres chlorures.

On doit considérer l'éther comme un dissolvant très précieux pour l'analyse immédiate; il sert à préparer un grand nombre de bases organiques et à purifier les corps gras, à dissoudre le caoutchouc, etc., etc.

L'éther est employé en médecine, principalement comme antispasmodique. Appliqué sur le front, il y produit un froid considérable qui le fait employer dans le traitement des céphalalgies.

L'histoire de l'éther se rattache, comme tout le monde le sait, à l'une des plus belles applications qui aient jamais été faites dans l'art médical. Introduit dans les organes de la respiration, il détruit la sensibilité et permet au chirurgien de pratiquer des opérations qui le plus souvent ne causent aucune douleur aux malades qui les subissent.

ACTION DU CHLORE SUR L'HYDROGÈNE BICARBONÉ.

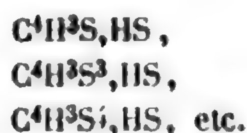
LIQUEUR DES HOLLANDAIS. C^4H^3Cl,HCl.

Le chlore et l'hydrogène bicarboné se combinent à volumes égaux pour former un corps huileux que l'on nomme *liqueur des Hollandais.* Pour obtenir de grandes quantités de liqueur des Hollandais, on fait rendre, dans un ballon de verre dont la pointe plonge dans un

flacon contenant de l'eau, du chlore et de l'hydrogène bicarboné humides. Les deux gaz se combinent et la liqueur des Hollandais tombe au fond de l'eau ; on la lave à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, et on la rectifie sur du chlorure de calcium.

Ce corps est liquide, incolore, d'une saveur légèrement sucrée et d'une odeur éthérée. Il est plus lourd que l'eau. Sa densité est de 1,24 ; sa densité de vapeur est de 3,448. Il entre en ébullition à 85°. Il est combustible et brûle avec une flamme verte, fuligineuse, qui répand d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

D'après MM. Lœwig et Weidmann, la liqueur des Hollandais, traitée par les monosulfures, les polysulfures alcalins, donne naissance à des corps sulfurés blancs et solides qui ont pour formule :



C^4H^3S,HS,
$C^4H^3S^3,HS$,
$C^4H^3S^4,HS$, etc.

Lorsqu'on traite la liqueur des Hollandais par du potassium, ou mieux par une dissolution alcoolique de potasse, il se sépare 1 équivalent d'acide chlorhydrique, et l'on obtient un gaz C^4H^3Cl que l'on nomme *hydrogène bicarboné monochloré*. Ce gaz a une odeur alliacée et se liquéfie à —17°.

C'est la réaction de la potasse sur la liqueur des Hollandais $C^4H^4Cl^2 + KO = HO + KCl + C^4H^3Cl$, qui a fait donner à ce composé la formule C^4H^3Cl,HCl.

Lorsqu'on fait arriver de l'hydrogène bicarboné monochloré C^4H^3Cl sur du perchlorure d'antimoine, qu'on distille le produit et qu'on le rectifie ensuite sur la chaux, on obtient la *liqueur des Hollandais bichlorée*, qui a pour formule $C^4H^2Cl^2,HCl$.

Ce corps est huileux, d'une odeur éthérée ; il bout à 115°. Sa densité est de 1,412 à 17°. Lorsqu'on le traite par la potasse, il se décompose et donne naissance à l'hydrogène bicarboné bichloré $C^4H^2Cl^2$, qui est un liquide d'une odeur alliacée dont le point d'ébullition est environ de 40°.

Si l'on soumet à l'influence du chlore le corps $C^4H^2Cl^2$, on obtient la liqueur des Hollandais trichlorée C^4HCl^3,HCl. Cette substance est huileuse. Sa densité est de 1,576. Elle bout à 135°. Quand on la traite par une dissolution alcoolique de potasse, elle donne l'hydrogène bicarboné trichloré C^4HCl^3.

Lorsqu'on épuise enfin l'action du chlore sur les composés précédents, on obtient toujours le sesquichlorure de carbure de Faraday C^4Cl^6.

En résumant l'action du chlore sur l'hydrogène bicarboné, on voit que 1 équivalent d'hydrogène se trouve successivement éliminé à l'état

d'acide chlorhydrique, et remplacé par 1 équivalent de chlore. L'hydrogène enlevé forme de l'acide chlorhydrique qui reste dans la combinaison ; on peut alors l'enlever au moyen de la dissolution alcoolique de potasse. On obtient ainsi les deux séries suivantes :

C^4H^4	qui, par la potasse, donne	C^4H^4,
C^4H^3Cl,HCl	—	C^4H^3Cl,
$C^4H^2Cl^2,HCl$	—	$C^4H^2Cl^2$,
C^4HCl^3,HCl	—	C^4HCl^3,
C^4C^6.		

Les corps chlorés dérivant de l'hydrogène bicarboné par substitution représentent tous 4 volumes, comme l'hydrogène bicarboné C^4H^4. On voit donc que le groupement moléculaire de l'hydrogène bicarboné reste conservé dans les produits qui en dérivent.

Cette série de composés est du reste analogue à celle que M. Laurent avait obtenue précédemment avec la naphtaline.

Le brome et l'iode agissent comme le chlore sur l'hydrogène bicarboné ; on forme ainsi les composés C^4H^3Br,HBr (Sérullas), et C^4H^3I,HI (Faraday). D'après M. Regnault, en traitant C^4H^3Br,HBr par une dissolution alcoolique de potasse, on obtient un gaz d'une odeur alliacée, facile à condenser, qui a pour formule C^4H^3Br.

D'après M. Pierre, le composé C^4H^3Br,HBr est liquide, a une odeur éthérée très agréable, une saveur sucrée et chaude. Il bout à 132°,8 sous la pression de $756^{mm},90$, et se solidifie à + 13° en une masse blanche ayant l'aspect du camphre.

ACTION DU CHLORE SUR L'ALCOOL.

Si l'on fait arriver du chlore dans de l'alcool humide, on n'obtient que les produits de l'oxidation de l'alcool que nous avons décrits précédemment. Mais lorsque l'alcool est anhydre, 2 équivalents de chlore lui enlèvent 2 équivalents d'hydrogène et le transforment en aldéhyde :

$$C^4H^6O^2 + Cl^2 = C^4H^4O^2 + H^2Cl^2.$$

Si l'on continue à faire agir le chlore sur l'alcool, 6 équivalents de ce gaz entrent dans la réaction, et forment de l'acide chlorhydrique et un nouveau corps qui a reçu le nom de *chloral :*

$$C^4H^4O^2 + Cl^6 = \underbrace{C^4HCl^3O^2}_{\text{Chloral.}} + 3(HCl).$$

CHLORAL. $C^4HCl^3O^2$.

Ce corps peut être considéré comme de l'aldéhyde dans lequel 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 3 équivalents de chlore. Le chloral est liquide, oléagineux : il bout à 94°. Sa densité est de 1,502. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. On connaît un hydrate de chloral $C^4HCl^3O^2,HO$ qui est cristallisé et soluble dans l'eau. Cet hydrate se décompose en présence des alcalis en formiate et en chloroforme :

$$KO + C^4HCl^3O^2,HO = \underbrace{KO,C^2HO^3}_{\text{Formiate de potasse.}} + \underbrace{C^2HCl^3}_{\text{Chloroforme.}}$$

Le chloral éprouve spontanément un changement isomérique et se transforme en un corps blanc amorphe que l'on nomme *chloral insoluble*. Le chloral peut dans quelques circonstances se combiner avec 2 équivalents d'eau pour former un nouvel hydrate qui cristallise en rhomboèdres. Le chloral n'est probablement qu'un des termes de la chloruration de l'aldéhyde. On peut admettre en effet l'existence de corps chlorés qui viendraient se placer avant le chloral et qui auraient pour formules C^4H^3,ClO^2 et $C^4H^2Cl^2O^2$.

On connaît des composés iodés et bromés qui correspondent par leur composition au chloral et qui ont reçu les noms de *bromal* et d'*iodal*. Le bromal, qui a été découvert par M. Lœwig, a pour formule $C^4HBr^3O^2$; il est liquide, huileux, et bout vers 100°.

ACTION DU CHLORE SUR L'ÉTHER.

Lorsqu'on fait agir, à la lumière diffuse, le chlore sur l'éther, il se produit un composé chloré découvert par M. Malaguti, et qui a été nommé *éther bichloré :*

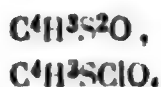
$$C^4H^5O + Cl^4 = C^4H^3Cl^2O + 2HCl.$$

L'éther bichloré est liquide, incolore, de consistance oléagineuse, sans action sur les couleurs végétales; il bout à 140° en se décomposant partiellement; il se transforme en acide acétique sous l'influence d'une dissolution alcoolique de potasse :

$$C^4H^3Cl^2O + 3KO = KO,C^4H^3O^3 + 2KCl.$$

L'éther bichloré, chauffé avec du potassium, cède à ce métal 1 équivalent de chlore et donne un nouveau composé C^4H^3ClO.

Soumis à l'action de l'acide sufhydrique, l'éther bichloré donne naissance à deux corps qui ont été découverts par M. Malaguti :



$$C^4H^3S^2O,$$
$$C^4H^3SClO.$$

La production de ces deux corps est représentée par les formules suivantes :

$$C^4H^3Cl^2O + 2HS = 2HCl + C^4H^3S^2O,$$
$$C^4H^3Cl^2O + HS = HCl + C^4H^3SClO.$$

M. Regnault a reconnu que sous l'influence de la radiation solaire, le chlore enlève à l'éther tout son hydrogène et produit un composé cristallin C^4Cl^5O qui a été nommé *éther perchloré :*

$$C^4H^5O + Cl^{10} = 5HCl + C^4Cl^5O$$

L'éther perchloré est solide; il cristallise en octaèdres réguliers ; il fond à 69° et se volatilise à 280°.

Sous l'influence d'une température de 300°, les vapeurs d'éther perchloré se dédoublent, comme l'a reconnu M. Malaguti, en sesquichlorure de carbone et en aldéhyde chloré $C^4Cl^4O^2$:

$$2(C^4Cl^5O) = C^4Cl^6 + C^4Cl^4O^2.$$

L'éther perchloré, soumis à l'influence du monosulfure de potassium, donne naissance à un nouveau corps découvert par M. Malaguti, et qui a été nommé *chloroxéthose :*

$$C^4Cl^5O + 2KS = 2KCl + S^2 + \underbrace{C^4Cl^3O.}_{\text{Chloroxéthose.}}$$

Le chloroxéthose, traité par le chlore, régénère de nouveau l'éther perchloré C^4Cl^5O.

Le brome se combine avec le chloroxéthose, et produit le *bromure de chloroxéthose* $C^4Cl^3Br^2O$, qui a la même forme cristalline que l'éther perchloré.

ALDÉHYDE PERCHLORÉ. $C^4Cl^4O^2$.

Ce corps a été découvert par M. Malaguti en examinant l'action de la chaleur sur l'éther perchloré. Il est liquide, volatil et fumant ; il bout vers 105°. Son odeur est suffocante et insupportable; il tache la peau en blanc. Sous l'influence de l'eau, l'aldéhyde perchloré se change en acide chlorhydrique et en acide chloracétique.

L'alcool transforme l'aldéhyde chloré en acide chlorhydrique et en éther chloracétique.

ACTION DES ACIDES SUR L'ALCOOL.

En traitant des généralités sur les éthers, nous avons dit que les acides, relativement à leur action sur l'alcool, pouvaient être partagés en quatre classes :

1° Acides qui produisent de l'éther C^4H^5O. Ces acides ont, en général, une grande affinité pour l'eau.

2° Acides formant des éthers acides (acides viniques). Les acides qui appartiennent à cette classe sont souvent polybasiques.

3° Acides qui forment des éthers dans lesquels l'équivalent d'oxigène de l'éther ordinaire C^4H^5O se trouve remplacé par 1 équivalent d'un autre métalloïde. Les acides qui donnent naissance à cette classe d'éthers sont les hydracides.

4° Acides qui produisent des éthers neutres (éthers composés) formés par la combinaison de 1 équivalent de l'acide anhydre avec l'éther ordinaire C^4H^5O.

Nous avons déjà parlé de l'éther ordinaire, il nous reste à parler des éthers qui appartiennent aux trois autres groupes.

ACIDES VINIQUES.

ACIDE SULFOVINIQUE. $C^4H^5O,(SO^3)^2,HO$.

On prépare cet acide directement, en faisant arriver dans de l'acide sulfurique hydraté de la vapeur d'éther (Liebig), ou, plus facilement, en chauffant des poids égaux d'acide sulfurique et d'alcool. D'après M. Liebig, ce mélange ne doit pas être chauffé au delà de 125° ; à partir de cette température, et surtout vers 140°, l'acide sulfovinique se décompose et donne naissance à de l'eau et à de l'éther qui distillent.

L'acide sulfurique, en réagissant sur l'alcool, se divise en deux parties, dont l'une s'unit à l'éther pour produire l'acide sulfovinique ; tandis que l'autre, qui a absorbé l'eau abandonnée par l'alcool, reste à l'état de liberté dans le mélange. On sature la liqueur par du carbonate de baryte ; l'acide sulfurique qui est libre forme un sulfate de baryte insoluble, tandis que le sulfovinate de baryte reste en dissolution ; on décompose ce sel par l'acide sulfurique étendu, et l'on évapore la liqueur au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse.

L'acide sulfovinique est incristallisable ; il possède une réaction très acide ; il se décompose facilement par l'ébullition, régénère de l'acide sulfurique et donne naissance à de l'alcool et à de l'éther. Cet acide doit jouer un rôle dans l'éthérification, car il prend naissance toutes les fois que l'alcool est en contact avec l'acide sulfurique ; quelques chimistes

pensent même que l'éther provient de la décomposition de l'acide sulfovinique. Il est à remarquer que dans l'acide sulfovinique, comme du reste dans tous les acides *viniques*, les propriétés de l'acide qui est en combinaison avec la molécule d'éther se trouvent complétement masquées ; ainsi l'acide sulfovinique ne précipite pas les sels de baryte.

L'acide sulfovinique, soumis à la distillation, produit de l'éther, de l'acide sulfureux et une substance huileuse encore peu connue, à laquelle on a donné le nom d'*huile de vin*. Cette huile se forme également dans la distillation des sulfovinates.

Tous les sulfovinates sont solubles et cristallisent souvent avec facilité. Ces sels sont décomposés à la température de l'ébullition de l'eau, régénèrent de l'acide sulfurique et un sulfate métallique, en donnant naissance à de l'alcool et à de l'éther.

M. Marchand a soumis les sulfovinates à une étude complète, et a déterminé leur composition ; nous donnerons ici la formule des principaux sulfovinates :

Sulfovinate de potasse.	$KO,C^4H^5O,(SO^3)^2$.
— de soude.	$NaO,C^4H^5O,(SO^3)^2,2HO$.
— d'ammoniaque. . .	$AzH^3,HO,C^4H^5O,(SO^3)^2$.
— de baryte	$BaO,C^4H^5O,(SO^3)^2,2HO$.
— de chaux	$CaO,C^4H^5O,(SO^3)^2 2HO$.
— de magnésie. . . .	$MgO,C^4H^5O,(SO^3)^2,4HO$.
— de manganèse. . .	$MnO,C^4H^5O,(SO^3)^2,4HO$.
— de cuivre.	$CuO,C^4H^5O,(SO^3)^2,4HO$.
— de plomb.	$PbO,C^4H^5O,(SO^3)^2,2HO$.
	$(PbO),C^4H^5O,(SO^3)^2$.
— d'argent.	$AgO,C^4H^5O,(SO^3)^2$.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'HYDROGÈNE BICARBONÉ.

M. Regnault a reconnu qu'en faisant agir de l'acide sulfurique anhydre sur l'hydrogène bicarboné, on obtenait un acide présentant une grande analogie avec l'acide sulfovinique.

D'après M. Magnus, 4 équivalents d'acide sulfurique réagissent sur 1 équivalent d'hydrogène bicarboné, et forment un composé qui a été nommé *sulfate de carbyle*, et qui a pour formule $C^4H^4,(SO^3)^4$. Le sulfate de carbyle dans son contact avec l'eau donne naissance, d'après M. Magnus, à un acide, l'*acide éthionique*, qui a pour formule $(SO^3)^4,C^4H^4,4HO$. L'acide éthionique forme avec la baryte un sel qui est représenté par la formule $(BaO)^2,C^4H^4(SO^3)^4,HO$.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide éthionique dans l'eau, une partie de l'acide sulfurique se trouve éliminée et l'on obtient un acide isomère de l'acide sulfovinique, que l'on nomme *acide iséthionique* et qui a pour formule $C^4H^5O,(SO^3)^2HO$. Les acides éthionique et iséthionique se produisent

encore lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique en excès sur l'alcool et sur l'éther.

HUILE DE VIN LÉGÈRE. — HUILE DE VIN PESANTE.

Lorsqu'on distille de l'alcool avec un grand excès d'acide sulfurique, ou qu'on chauffe des sulfovinates, on obtient des corps huileux mal déterminés qui ont été désignés sous le nom d'*huile douce de vin*, et d'*huile de vin pesante*. Ce dernier corps possède une odeur aromatique agréable; il est plus pesant que l'eau; il entre en ébullition à 280°; il paraît avoir pour formule $C^4H^5O,C^4H^4,(SO^3)^2$. L'huile de vin se décompose dans l'eau bouillante en acide sulfovinique et en une substance qui a reçu le nom d'*huile de vin légère*.

L'huile de vin légère est un mélange de deux carbures d'hydrogène découverts par Serullas, et isomériques avec l'hydrogène bicarboné. L'un de ces carbures est solide : on le nomme *éthérine ;* l'autre est liquide : on lui a donné le nom d'*éthérole*. Ces deux carbures se volatilisent à une température de 280° environ.

ACIDE PHOSPHOVINIQUE. $C^4H^5O,PhO^5,2HO$.

Pour obtenir l'acide phosphovinique, on mêle ensemble 100 parties d'alcool à 95° et 100 parties d'acide phosphorique sirupeux ; on chauffe le mélange jusqu'à 80° et on le maintient pendant quelque temps à cette température ; on l'abandonne à la température ordinaire pendant 24 heures, on l'étend d'eau, puis on le sature par du carbonate de baryte ; on filtre et l'on évapore la liqueur jusqu'à ce qu'elle laisse déposer des cristaux de phosphovinate de baryte. Ce sel de baryte décomposé par l'acide sulfurique donne de l'acide phosphovinique. Cet acide doit être évaporé dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse (Pelouze).

L'acide phosphovinique est incristallisable; il agit fortement sur la teinture de tournesol. On peut faire bouillir sa dissolution, quand elle est étendue, sans la décomposer; mais quand elle est concentrée, elle se détruit en régénérant de l'acide phosphorique et en dégageant de l'alcool, de l'éther et de l'huile de vin.

Tous les phosphovinates sont solubles dans l'eau ; plusieurs cristallisent avec facilité, et présentent une grande analogie avec les sulfovinates.

Le phosphovinate de baryte a pour formule $C^4H^5O,(BaO)^2,PhO^5,12HO$. Il est beaucoup plus soluble à froid qu'à chaud.

ACIDE PHOSPHOBIVINIQUE. $(C^4H^5O)^2,HO,PhO^5$.

Lorsqu'on met de l'acide phosphorique anhydre sous une cloche en

contact avec des vapeurs d'éther, il se forme une masse jaune, visqueuse, qui se liquéfie à la longue. D'après M. Vœgeli, en étendant d'eau la liqueur et en la traitant par l'acétate de plomb, on obtient un précipité de phosphovinate de plomb insoluble, tandis qu'il reste en dissolution du phosphobivinate de plomb que l'on peut faire cristalliser par évaporation. A 180°, le phosphobivinate de plomb entre en fusion, et, à une chaleur plus élevée, il se décompose, en donnant naissance à un liquide incolore, neutre, que M. Vœgeli considère comme l'*éther phosphorique neutre* $(C^4H^5O)^3,PhO^5$.

L'alcool absolu donne aussi, par l'action de l'acide phosphorique anhydre, de l'acide phosphovinique et de l'acide phosphobivinique.

ACIDE ÉTHÉROPHOSPHOREUX. $C^4H^5O,PhHO^4,HO$.

L'acide éthérophosphoreux a été découvert par M. Wurtz, qui l'a obtenu par la réaction du protochlorure de phosphore sur l'alcool. Il présente peu de stabilité à l'état isolé. Il forme des sels en s'unissant aux bases. M. Wurtz a analysé les éthérophosphites de baryte, de potasse, de plomb et de cuivre.

ACIDE SULFOXIPHOSPHOVINIQUE. C^4H^5O,PhS^3O^2,HO.

Cet acide a été découvert par M. Cloëz. Il l'obtient par l'action du chlorosulfure de phosphore sur l'alcool ordinaire.

Les sulfoxiphosphovinates de potasse et de soude sont solubles dans l'alcool.

ACIDE ARSÉNIOVINIQUE. $(C^4H^5O)^2,ArO^5,HO$.

M. F. Darcet a obtenu un acide arséniovinique en chauffant de l'acide arsénique avec de l'alcool concentré. L'arséniovinate de baryte a pour formule :

$$(C^4H^5O)^2,BaO,ArO^5.$$

Ce corps pourrait donc être comparé à l'acide phosphobivinique de M. Vœgeli.

ACIDE CARBOVINIQUE. $C^4H^5O,(CO^2)^2,HO$.

On prépare, d'après MM. Dumas et Péligot, le carbovinate de potasse $KO,C^4H^5O,(CO^2)^2$ en faisant arriver de l'acide carbonique dans un mélange de potasse et d'alcool anhydre. Il se précipite un mélange de carbonate, de bicarbonate et de carbovinate de potasse. On traite le mélange par de l'alcool absolu, qui ne dissout que le carbovinate de potasse. Ce sel cristallise en belles paillettes nacrées; on peut en retirer l'acide carbovinique en le traitant par l'acide hydrofluosilicique.

ACIDE OXALOVINIQUE. $C^4H^5O,(C^2O^3)^2,HO$.

On prépare l'oxalovinate de potasse en traitant avec précaution l'éther oxalique par de l'alcool et une petite quantité de potasse (Mitscherlich).

Ce sel cristallise en paillettes comme le précédent, et donne de l'acide oxalovinique quand on le traite par l'acide hydrofluosilicique.

L'acide oxalovinique est peu stable : il supporte cependant une température de 100° sans se décomposer. Les oxalovinates sont en général solubles dans l'eau.

ACIDE CHLOROXALOVINIQUE. $C^4Cl^5O,(C^2O^3)^2,HO$.

M. Malaguti a obtenu l'acide chloroxalovinique, dans lequel tout l'hydrogène de l'éther est remplacé par du chlore en dissolvant dans de l'ammoniaque l'éther oxamique perchloré C^4Cl^5O,C^4O^5,AzH^2.

Après avoir fait agir de l'ammoniaque sur l'éther oxamique perchloré, on ajoute à la dissolution un léger excès de carbonate de soude, on évapore à siccité dans le vide ; l'ammoniaque se trouve ainsi déplacée par la soude. On reprend par l'eau ; on sature la soude par l'acide sulfurique, on évapore au bain-marie, et l'on traite le résidu par de l'alcool absolu qui dissout l'acide chloroxalovinique. Cet acide cristallise en aiguilles incolores; il blanchit la langue, sa saveur est brûlante; il est déliquescent et se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Il forme avec les bases des sels cristallisables.

ACIDE SULFOCARBOVINIQUE, ACIDE XANTHIQUE $C^4H^5O,(CS^2)^2,HO$.

M. Zeise a démontré que le sulfure de carbone CS^2, qui présente comme on le sait, une certaine analogie avec l'acide carbonique CO^2, peut, comme ce dernier acide, réagir sur l'alcool en présence de la potasse et former un sel $KO,C^4H^5O,(CS^2)^2$, qui a été nommé xanthate ou mieux sulfocarbovinate de potasse. Ce sel correspond en effet au carbovinate de potasse $KO,C^4H^5O,(CO^2)^2$; le soufre du sulfure de carbone remplace l'oxigène de l'acide carbonique.

L'acide sulfocarbovinique s'obtient en versant de l'acide chlorhydrique étendu sur du sulfocarbovinate de potasse. Cet acide est liquide, oléagineux, incolore, plus pesant que l'eau; son odeur est forte et désagréable; il rougit d'abord le papier de tournesol et le décolore ensuite; il est combustible et répand en brûlant une odeur d'acide sulfureux ; il se décompose facilement sous l'influence de la chaleur. L'eau ne le dissout pas.

Les sulfocarbovinates alcalins sont solubles dans l'eau ; les autres sulfocarbovinates sont jaunes et insolubles. Le sel de potasse est remar-

quable par sa belle cristallisation ; il forme de longues aiguilles brillantes et incolores, qui jaunissent au contact de l'air.

Le sel de baryte se présente en masse visqueuse qui, sous l'influence de l'eau, se transforme en un sel cristallin ayant pour formule $BaO,C^4H^5O,(CS^2)^2,2HO$.

La distillation des sulfocarbovinates a été étudiée par M. Couerbe. Ce chimiste a reconnu qu'en soumettant à l'action de la chaleur les carbovinates de potasse ou de plomb, on obtenait un gaz, et deux corps sulfurés liquides mal déterminés. Il se forme en outre, dans ces distillations, un composé très fétide qui sera étudié plus loin, sous le nom de *mercaptan*.

ACIDE TARTROVINIQUE. $C^4H^5O,C^8H^4O^{10},HO$.

Cet acide se produit, d'après M. Guérin-Varry, en chauffant de l'acide tartrique et de l'alcool. On sature le mélange par du carbonate de baryte, on filtre, et l'on fait cristalliser le tartrovinate de baryte $BaO,C^4H^5O,C^8H^4O^{10}$. Ce sel, traité par l'acide sulfurique, donne l'acide tartrovinique, qui cristallise en prismes allongés à base rhombe. Cet acide est très soluble dans l'eau et l'alcool, et insoluble dans l'éther. Il se décompose, par l'action prolongée de l'eau, en alcool et en acide tartrique.

ACIDE PARATARTROVINIQUE. $C^4H^5O,C^8H^4O^{10},HO$.

L'acide paratartrique, chauffé avec de l'alcool, a donné, à M. Guérin-Varry, l'acide paratartrovinique, isomère de l'acide tartrovinique.

Nous donnons ici une liste des principaux acides viniques :

Acide arséniovinique.	$(C^4H^5O)^2,ArO^5,HO$.
Acide camphovinique.	$C^4H^5O,(C^{10}H^7O^3)^2,HO$.
Acide carbovinique.	$C^4H^5O,(CO^2)^2,HO$.
Acide chloroxalovinique.	$C^4Cl^5O,(C^2O^3)^2,HO$.
Acide éthérophosphoreux.	$C^4H^5O,PhHO^4,HO$.
Acide mellovinique	$C^4H^5O,(C^4O^3)^2,HO$.
Acide mucovinique.	$C^4H^5O,C^{12}H^8O^{14},HO$.
Acide oxalovinique.	$C^4H^5O,(C^2O^3)^2,HO$.
Acide phosphovinique.	$C^4H^5O,PhO^5,2HO$.
Acide phosphobivinique.	$(C^4H^5O)^2,PhO^5,HO$.
Acide sulfacétovinique	$C^4H^5O,C^4H^2O^2,(SO^3)^2,HO$.
Acide sulfocarbovinique (xanthique). . .	$C^4H^5O,(CS^2)^2,HO$.
Acide sulfovinique.	$C^4H^5O,(SO^3)^2,HO$.
Acide sulfoxiphosphovinique.	$C^4H^5O,PS^2O^3,2HO$.
Acide tartrovinique.	$C^4H^5O,C^8H^4O^{10},HO$.
Acide paratartrovinique.	$C^4H^5O,C^8H^4O^{10},HO$.

ACTION DES HYDRACIDES SUR L'ALCOOL.

ÉTHER CHLORHYDRIQUE. C^4H^5Cl.

L'éther chlorhydrique prend naissance toutes les fois que l'acide chlorhydrique se trouve en présence de l'éther.

On peut le préparer, d'après M. Thénard, en distillant dans une cornue de verre des volumes égaux d'acide chlorhydrique du commerce et d'alcool; on fait communiquer la cornue avec deux flacons; le premier flacon est plein d'eau, et sert à laver l'éther chlorhydrique qui vient se condenser dans le second flacon, qu'on a entouré de glace.

On peut aussi préparer l'éther chlorhydrique en distillant de l'alcool saturé de gaz chlorhydrique. L'éther chlorhydrique traverse un premier flacon qui contient un peu d'eau, puis un second flacon plein d'acide sulfurique, et enfin, un troisième flacon laveur qui est plein d'eau. En sortant du dernier flacon, l'éther passe dans un tube rempli de chlorure de calcium, et vient se condenser dans un petit ballon entouré d'un mélange réfrigérant.

Cet éther est liquide, incolore, soluble dans 24 parties d'eau. Sa densité, à 5°, est de 0,874. Il bout à 11°; aussi sa tension est-elle considérable. Lorsqu'on le verse sur la main, il s'évapore subitement et produit une vive impression de froid. Si les bouchons des appareils qui en contiennent perdent un peu et qu'ils soient légèrement humides et froids, il se produit, à leur surface, une espèce de neige blanche, cristalline, exhalant l'odeur de l'éther chlorhydrique, et qui paraît être un hydrate de cet éther (J. Pierre).

L'éther chlorhydrique se décompose au rouge et donne des volumes égaux d'hydrogène carboné et d'acide chlorhydrique (M. Thénard). L'éther chlorhydrique se combine, d'après M. Kuhlmann, avec un certain nombre de sels.

Les propriétés du chlore se trouvent dissimulées dans cet éther; il ne précipite pas l'azotate d'argent; il brûle avec une flamme verte fuligineuse et donne naissance à une liqueur acide, dans laquelle on constate facilement la présence de l'acide chlorhydrique.

L'éther chlorhydrique présente une grande stabilité; on peut, en effet, le distiller sur la potasse, sans l'altérer sensiblement.

Lorsqu'on traite l'éther chlorhydrique par un courant de chlore, on lui enlève successivement ses équivalents d'hydrogène, et on le transforme finalement en sesquichlorure de carbone de Faraday. M. Regnault a obtenu à l'état de pureté toute la série de composés chlorés qui prennent naissance dans ce cas; il a pu déterminer leur densité, leur point d'ébullition et leur densité de vapeur. Ces résultats sont indiqués dans le tableau suivant :

		Densité.	Ebullition.	Densité de vapeur.	Volume.
Ether chlorhydrique.	C^4H^5Cl	0,874	11°	2,219	4
— bichloré.	$C^4H^4Cl^2$	1,174	64	3,478	4
— trichloré	$C^4H^3Cl^3$	1,372	75	4,530	4
— quadrichloré	$C^4H^2Cl^4$	1,539	102	5,799	4
— quintichloré.	C^4HCl^5	1,640	146	6,974	4
Sesquichlorure de carbone . .	C^4Cl^6				

La densité, le point d'ébullition et la densité de vapeur des éthers chlorhydriques chlorés, augmentent donc avec la proportion de chlore. Quoique les propriétés de ces substances soient essentiellement différentes, leur molécule ne change pas; car la condensation reste toujours la même. Les formules correspondent toutes à 4 volumes de vapeur. Si la condensation varie dans le sesquichlorure de carbone de Faraday C^4Cl^6, c'est que ce dernier corps n'appartient plus à la série de l'éther chlorhydrique.

ÉTHER BROMHYDRIQUE. C^4H^5Br.

On prépare cet éther en mettant l'alcool en contact avec du bromure de phosphore, qui, en présence de l'eau, donne naissance, comme on le sait, à de l'acide bromhydrique; en soumettant ce mélange à la distillation, on obtient un liquide très volatil, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau, qui est l'éther bromhydrique (Serullas).

Suivant J. Pierre, l'éther bromhydrique bout à 40°,7, sous la pression de $0^m,757$; il a une odeur vive, éthérée, suffocante et se décompose à une température voisine du rouge sombre.

ÉTHER IODHYDRIQUE. C^4H^5I.

Cet éther a été découvert par M. Gay-Lussac. On l'obtient en distillant de l'alcool saturé de gaz iodhydrique; il est liquide, incolore; son odeur est éthérée; il bout à 64°,8. Sa densité est 1,9206. En faisant passer sa vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, M. E. Kopp a obtenu le composé $C^4H^4I^2$. Suivant J. Pierre, cet éther se transforme par un courant de chlore en éther chlorhydrique.

ÉTHER SULFHYDRIQUE. C^4H^5S.

M. Regnault a obtenu cet éther par double décomposition, en faisant réagir sur l'éther chlorhydrique le monosulfure de potassium en dissolution dans l'alcool. Cette réaction peut se représenter par la formule suivante : $C^4H^5Cl + KS = KCl + C^4H^5S$.

L'éther sulfhydrique doit être lavé avec de l'eau à plusieurs reprises, puis desséché sur du chlorure de calcium.

L'éther sulfhydrique est incolore; il bout à 75°. Sa densité est de

0,825 ; sa densité de vapeur est de 3,13. La formule C^4H^5S correspond à 2 volumes de vapeur ; son odeur est excessivement fétide.

M. Regnault a démontré que l'éther sulfhydrique, traité par le chlore, donne naissance à un produit huileux très fétide qui a pour formule C^4HCl^4S.

MERCAPTAN. C^4H^5S,HS.

L'éther sulfhydrique peut se combiner avec 1 équivalent d'hydrogène sulfuré et donner naissance à un corps qui a été nommé *mercaptan* et qui a pour formule C^4H^5S,HS. Les partisans de la théorie de l'éthyle donnent à ce corps le nom de *sulfhydrate de sulfure d'éthyle.*

On obtient le mercaptan : 1° en chauffant un mélange de sulfovinate de chaux et de sulfure de potassium (Zeise) ; 2° en distillant de l'éther chlorhydrique sur un sulfhydrate de sulfure alcalin (Regnault).

Le mercaptan est liquide, incolore, fluide ; son odeur est alliacée et insupportable : il bout à 36°. Sa densité est 0,842. Il est insoluble dans l'eau, et soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Lorsqu'on le met en contact avec les oxides métalliques, il se forme 1 équivalent d'eau, et l'hydrogène de l'acide sulfhydrique est remplacé par 1 équivalent de métal.

La formule suivante représente l'action de l'oxide de plomb sur le mercaptan : $C^4H^5S,HS + PbO = HO + PbS,C^4H^5S$. Quelques chimistes considèrent ce composé comme formé par la combinaison du sulfure d'éthyle avec du sulfure de plomb ; d'autres l'envisagent comme une combinaison de plomb et de mercaptan et lui donnent le nom de *mercapture de plomb.*

La facilité avec laquelle le mercaptan agit sur le mercure lui a fait donner son nom, tiré de *mercurium captans*. On a aussi comparé le mercaptan à un alcool dans lequel l'oxigène serait remplacé par du soufre. L'alcool a pour formule en effet C^4H^5O,HO et le mercaptan peut être représenté par C^4H^5S,HS.

La découverte du mercaptan et l'étude des mercaptures sont dues à M. Zeise.

Lorsqu'on distille un mélange de sulfovinate de potasse et de persulfure de potassium, on obtient un composé qui a pour formule $C^2H^5S^2$. Il est liquide, insoluble dans l'eau : son point d'ébullition est à 51°. Vers la fin de la distillation, il se forme un liquide jaunâtre très peu volatil, qui a pour formule $C^4H^5S^3$.

Enfin, par l'action du sulfocyanure de potassium sur le sulfovinate de chaux, M. Cahours a obtenu le composé $C^4H^5CyS^2$, qui est l'éther sulfocyanhydrique de l'alcool. Cet éther est insoluble dans l'eau, soluble en

toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther, d'une densité de 1,020 à 16°.

Lorsqu'on fait réagir l'acide azotique sur le bisulfure d'éthyle, le mercaptan ou l'éther sulfocyanhydrique de l'alcool, on obtient un acide qui a pour formule $C^4H^5O,(SO^2)^2$, HO, et qu'on a appelé *acide sulfoéthylolique* (Cahours, Kopp, Muspratt).

ÉTHER CYANHYDRIQUE. C^4H^5Cy.

Cet éther a été obtenu en exposant à l'action d'une douce chaleur un mélange à parties égales de sulfovinate de potasse et de cyanure de potassium (Pelouze).

On produit encore l'éther cyanhydrique de l'alcool en faisant réagir l'acide phosphorique anhydre sur la métacétamide et sur le métacétate d'ammoniaque.

L'éther cyanhydrique est liquide, incolore, très vénéneux, d'une odeur alliacée; il bout à 82°. Sa densité est de 0,787. Il est inflammable, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

Le potassium attaque vivement l'éther cyanhydrique; il se produit un gaz inflammable, insoluble dans l'eau, d'une odeur légèrement éthérée, dont la densité est de 1,075, et qui a pour formule C^4H^6 ou un multiple de cette formule (Frankland et Kolbe). Ce gaz ne se condense pas à — 18°. Par l'action du chlore, il forme un composé C^4H^5Cl, isomère de l'éther chlorhydrique. La réaction du potassium sur l'éther cyanhydrique donne en outre du cyanure de potassium et un alcaloïde polymère de l'éther cyanhydrique, qui a pour formule $C^{18}H^{15}Az^3 = 3(C^4H^5Cy)$, et que MM. Frankland et Kolbe ont appelé *cyanéthine*.

La cyanéthine est blanche, sans odeur et presque sans saveur : son point de fusion est à 180°, et son point d'ébullition à 280°. Mais à cette température elle commence à se décomposer. Cette base est soluble dans l'alcool, très peu soluble dans l'eau froide et un peu plus soluble dans l'eau bouillante. MM. Frankland et Kolbe ont obtenu l'azotate, le sulfate, le chlorhydrate, le chloroplatinate et l'acétate de cyanithine.

L'éther cyanhydrique versé dans une solution bouillante de potasse se transforme en métacétate de potasse; il se dégage de l'ammoniaque : $C^4H^5Cy + KO + 4HO = KO,C^6H^5O^3 + HO + AzH^3$. L'acide sulfurique étendu d'eau agit comme la potasse.

ÉTHERS SÉLÉNHYDRIQUE ET TELLURHYDRIQUE.

M. Lœwig a obtenu l'éther sélénhydrique C^4H^5Se en soumettant à la distillation un mélange à parties égales de sulfovinate de potasse et de séléniure de potassium.

D'après M. Wœhler, on produit l'éther tellurhydrique en distillant un mélange de sulfovinate de baryte et de tellurure de potassium. Cet éther est rougeâtre ; il bout au-dessous de 100°; il s'altère facilement au contact de l'air; sa coloration est due probablement à un commencement d'altération.

MERCAPTAN SÉLÉNIÉ. C^4H^5Se,HSe.

Le mercaptan sélénié se produit par la distillation du sulfovinate de chaux avec du séléniure de potassium : il se forme en même temps de l'éther sélénhydrique C^4H^5Se (Siemens).

Le mercaptan sélénié est incolore, très fluide, d'une odeur très désagréable, plus pesant que l'eau, insoluble dans ce liquide. Il se combine avec le mercure.

ÉTHERS FORMÉS PAR LES OXACIDES ET LES ACIDES ORGANIQUES.

ÉTHER SULFURIQUE NEUTRE. C^4H^5O,SO^3.

Cet éther s'obtient, suivant M. Wetherill, en faisant réagir l'acide sulfurique anhydre sur l'éther ordinaire.

L'éther sulfurique neutre est un liquide oléagineux, incolore, d'une saveur âcre et brûlante, d'une odeur de menthe poivrée, d'une densité de 1,120. Il se décompose entre 130° et 140°, en donnant du gaz sulfureux, de l'alcool et du gaz oléfiant.

Le sulfhydrate de sulfure de potassium le convertit en mercaptan et en sulfate de potasse. Par son contact avec l'eau, l'éther disparaît et il se forme une liqueur acide qui contient, suivant M. Wetherill, de l'acide méthionique, de l'acide iséthionique et de l'acide sulfovinique.

ÉTHER SULFUREUX. C^4H^5O,SO^2.

L'éther sulfureux s'obtient, suivant MM. Ebelmen et Bouquet, par la réaction du protochlorure de soufre sur l'alcool absolu. Cet éther est liquide, incolore; son odeur a quelque analogie avec la menthe; son point d'ébullition est à 160°,3. Sa densité est de 1,085 à 16°, et de 1,106 à 0°. Il conserve sa limpidité à 13°. Sa flamme est bleuâtre; l'air humide le décompose. L'action du chlore sur l'éther sulfureux est très vive ; elle donne des cristaux de sesquichlorure de carbone et un mélange d'acide chlorosulfurique et d'aldéhyde perchloré.

ÉTHER AZOTIQUE. C^4H^5O,AzO^5.

On doit la découverte de cet éther à M. Millon, qui l'a obtenu en faisant réagir sur l'alcool de l'acide azotique débarrassé d'acide azoteux au moyen

de l'urée. On produit l'éther azotique en faisant un mélange de poids égaux d'acide azotique d'une densité de 1,401 et d'alcool à 35°. On introduit 150 grammes de ce mélange dans une cornue et l'on y ajoute environ 2 ou 3 grammes d'azotate d'urée ; on distille avec précaution, et l'on obtient dans le récipient de l'éther azotique, qu'il faut laver à l'eau alcaline et distiller sur du chlorure de calcium. Il est important d'enlever à l'acide azotique qui doit servir à cette préparation l'acide chlorhydrique qu'il contient, au moyen de l'azotate d'argent, car cet acide paralyserait l'action de l'acide azotique.

L'éther azotique est liquide, d'une odeur suave et d'une saveur sucrée; il est insoluble dans l'eau. Sa densité à 17° est de 1,112. Il bout à 85°; lorsqu'on le soumet à une température élevée, il détone violemment; il est décomposé par une dissolution alcoolique de potasse, donne des azotates et régénère de l'alcool.

ÉTHER AZOTEUX. C^4H^5O,AzO^3.

On peut préparer cet éther par deux procédés différents : 1° en faisant arriver dans de l'alcool à 85°, et étendu de 1 partie d'eau, de l'acide azoteux que l'on produit en dissolvant de l'amidon dans l'acide azotique; 2° en distillant 3 parties d'alcool à 85° avec 2 parties d'acide azotique d'une densité de 1,244. D'après M. Pedroni, on obtient de l'éther azoteux très pur en chauffant un mélange de 11 grammes d'azotate d'ammoniaque, 8 grammes d'acide sulfurique et 9 grammes d'alcool. La réaction de l'acide azotique sur l'alcool est excessivement violente, il faut s'empresser d'enlever le feu dès qu'elle commence; on adapte à la cornue une série de flacons dans lesquels l'éther vient se condenser.

L'éther azoteux a une odeur de pomme de reinette; il est rarement pur et contient presque toujours de l'aldéhyde; il bout à 21°. Sa densité est de 0,886. Il se décompose spontanément et dégage du deutoxide d'azote; il n'est pas rare de voir un flacon dans lequel on a conservé cet éther se briser, à cause du dégagement de bi-oxide d'azote.

ÉTHER PERCHLORIQUE. C^4H^5O,ClO^7.

Cet éther a été découvert par M. Wœlher. MM. Clark Hare et Martin Boyé l'ont obtenu facilement en soumettant à la distillation un mélange de sulfovinate de potasse et de perchlorate de baryte.

L'éther perchlorique est liquide, d'une odeur agréable, d'une saveur piquante; il est plus lourd que l'eau ; son point d'ébullition est plus élevé que 100°. C'est un corps très dangereux à manier : il détone avec une violence extrême sous l'influence de la chaleur ou par le frottement; souvent même il détone spontanément.

ÉTHER BORIQUE. C^4H^5O,BO^6.

La découverte importante de l'éther borique est due à M. Ebelmen. Ce chimiste a reconnu que l'acide borique anhydre se dissout dans l'alcool absolu avec dégagement de chaleur ; en soumettant cette liqueur à la distillation, reprenant le résidu par de l'éther, décantant la dissolution éthérée et la distillant jusqu'à 200°, on obtient un liquide visqueux et transparent qui peut être considéré comme de l'éther borique.

Cet éther est comme vitreux ; chauffé à 50°, il peut s'étirer en fils très déliés; il a une faible odeur éthérée; sa saveur est brûlante. Chauffé à 300°, il se décompose en dégageant de l'alcool et du gaz oléfiant ; il brûle avec une flamme verte. Traité par l'eau bouillante, il se décompose en alcool et en acide borique. L'éther borique est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

MM. Ebelmen et Bouquet ont obtenu un autre éther borique qui a pour formule $(C^4H^5O)^6,BO^6$.

Ce dernier composé est liquide, incolore, d'une saveur chaude et amère. Sa densité à 0° est de 0,8849. Son point d'ébullition est de 119°. Il se produit en faisant agir de l'alcool absolu sur le chlorure de bore.

ÉTHERS SILICIQUES.

On doit encore à M. Ebelmen la découverte des éthers siliciques. Ce chimiste est parvenu à préparer trois combinaisons distinctes de la silice avec l'éther, contenant, pour la même proportion déther, des quantités d'acide silicique croissant comme les nombres 1, 2 et 4 Ces composés prennent naissance dans la réaction du chlorure de silicium sur l'alcool.

ÉTHER SILICIQUE TRIBASIQUE. $(C^4H^5O)^3,SiO^3$.

Cet éther se produit d'après l'équation suivante : $3(C^4H^6O^2) + SiCl^3 = 3HCl + (C^4H^5O)^3,SiO^3$.

Quand on verse peu à peu de l'alcool absolu dans du chlorure de silicium, il se produit une réaction très vive et un dégagement abondant de gaz acide chlorhydrique ; la température du mélange s'abaisse, comme l'a fait remarquer M. Ebelmen. Mais lorsque le poids de l'alcool ajouté est à peu près égal à celui du chlorure de silicium, la température du liquide s'élève. Ce mélange est introduit dans une cornue tubulée portant un thermomètre. En chauffant légèrement, il se dégage d'abord une grande quantité d'acide chlorhydrique ; quand le thermomètre marque 160°, on change de récipient, et l'on voit passer, entre 160 et 180°, un produit que l'on recueille à part et qui représente presque tout le liquide contenu dans la cornue. Ce produit, qui est légèrement acide, doit être

distillé de nouveau avec quelques gouttes d'alcool absolu ; on doit encore fractionner les produits et rejeter ceux qui distillent avant 165°. La presque totalité du liquide contenu dans la cornue passe entre 165 et 170°. Une troisième distillation fournit un éther silicique pur, dont le point d'ébullition se fixe entre 165 et 166°.

L'éther ainsi obtenu a pour formule $(C^4H^5O)^3,SiO^3$. Il est liquide, incolore, limpide, d'une odeur éthérée agréable, d'une saveur forte et poivrée, d'une densité de 0,933 à $+20°$. Il nage à la surface de l'eau, comme une huile; mais, au bout de quelque temps, il se décompose en donnant de l'alcool et un dépôt de silice $(C^4H^5O)^3,SiO^3 + 3HO = SiO^3 + 3(C^4H^6O^2)$.

L'éther silicique, exposé à l'action prolongée de l'air humide, finit par se solidifier en une masse transparente, d'abord molle, et qui durcit assez pour rayer faiblement le verre. Ce produit, dont l'éclat, la cassure et la transparence sont tout à fait comparables à ceux du cristal de roche, est un hydrate d'acide silicique qui a pour formule $(SiO^3)^2,(HO)^3$. (V. t. I, pag. 218.)

L'éther silicique tribasique est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther ; l'eau le précipite de cette dissolution ; il brûle avec une flamme blanche accompagnée de silice en poussière excessivement fine, qui appartient à la modification insoluble dans les alcalis.

Le chlore sec produit avec l'éther silicique des composés chlorés mal connus.

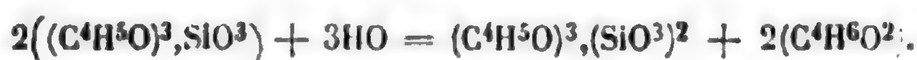
ÉTHER SILICIQUE SESQUIBASIQUE $(C^4H^5O)^3,(SiO^3)^2$.

L'éther silicique sesquibasique est mélangé avec l'éther $(C^4H^5O)^3,SiO^3$, dans le produit de l'action du chlorure de silicium sur l'alcool absolu ; son point d'ébullition est environ à 320°. On le prépare plus facilement en remplaçant l'alcool absolu par de l'alcool contenant 16 p. 100 d'eau. Le mélange de cet alcool aqueux et de chlorure de silicium distille entre 160 et 350°. Lorsque le thermomètre marque 350°, on change de récipient et l'on continue la distillation à feu nu. Le liquide passe à la distillation en quelques minutes : c'est l'éther silicique sesquibasique $(C^4H^5O)^3,2SiO^3$.

Cet éther est incolore, d'une densité de 1,079, d'une saveur et d'une odeur faibles. Il se décompose très lentement au contact de l'eau; il est insoluble dans l'eau : l'éther et l'alcool le dissolvent en toutes proportions. Il est moins combustible que l'éther silicique tribasique et beaucoup plus difficile à décomposer par l'eau.

M. Ebelmen a constaté qu'on transforme l'éther silicique tribasique en éther sesquibasique, lorsqu'on ajoute à l'éther tribasique une quantité calculée d'alcool et assez concentré pour dissoudre facilement cet éther ; le mélange est ensuite soumis à la distillation. La

liqueur reste limpide ; l'alcool se volatilise entre 90° et 100°, et le point d'ébullition s'élève rapidement à 350°. L'eau, ajoutée au mélange, forme alors de l'alcool et de l'éther sesquibasique. L'équation suivante rend compte de la transformation de l'éther silicique tribasique en éther sesquibasique :



$$2\left((C^4H^5O)^3,SiO^3\right) + 3HO = (C^4H^5O)^3,(SiO^3)^2 + 2(C^4H^6O^2).$$

ÉTHER SILICIQUE AVEC EXCÈS DE SILICE. $(C^4H^5O)^3,4SiO^3$.

Cet éther se forme en ajoutant une petite quantité d'alcool aqueux à l'éther silicique sesquibasique, ou aux produits qui entrent en ébullition entre 200 et 360°, et qui résultent du mélange de chlorure de silicium et d'alcool aqueux. Quand le produit contenu dans la cornue, après le dégagement des liquides volatils, commence à devenir visqueux, l'opération est terminée. La matière se solidifie par le refroidissement; elle est transparente, d'une couleur un peu ambrée; elle constitue une combinaison d'acide silicique et d'éther contenant plus de silice que les deux précédentes, et ayant pour formule $(C^4H^5O)^3,4SiO^3$.

Cet éther est inaltérable à l'air; il se ramollit à peine à 100°; une chaleur élevée le décompose en silice, et en éther sesquibasique qui distille.

L'esprit de bois donne, comme l'alcool vinique, plusieurs éthers siliciques, quand on le traite par le chlorure de silicium.

ÉTHER CARBONIQUE. C^4H^5O,CO^2.

Cet éther a été découvert par M. Ettling, en soumettant à chaud l'éther oxalique à l'action du potassium ou du sodium; il se dégage de l'éther carbonique et de l'oxide de carbone en abondance pendant toute la durée de la distillation. Le résidu de la cornue contient de l'oxalate de potasse. L'éther carbonique doit être rectifié sur du chlorure de calcium.

Cet éther est liquide, incolore, très fluide, d'une odeur douce et aromatique. Sa densité est de 0,965. Il bout à 125°. La formule C^4H^5O,CO^2 représente 2 vol. d'éther carbonique. Il s'enflamme assez difficilement; il est insoluble dans l'eau; une dissolution alcoolique de potasse le décompose facilement.

ÉTHER CARBONIQUE BICHLORÉ. $C^4H^3Cl^2O,CO^2$.

Lorsqu'on fait passer à la lumière diffuse un courant de chlore sec dans l'éther carbonique, jusqu'à ce que le chlore cesse d'être absorbé, et que, pour terminer la réaction, on chauffe le liquide à 70 ou 80°; l'éther carbonique perd 2 équivalents d'hydrogène et gagne 2 équivalents

de chlore. Cet éther chloré contient du chlore libre et de l'acide chlorhydrique, dont on le débarrasse en le chauffant à 70 ou 80°, et en faisant passer dans le liquide un courant d'acide carbonique sec.

L'éther carbonique bichloré $C^4H^3Cl^2O,CO^2$ est liquide, incolore, d'une odeur agréable; il est beaucoup plus lourd que l'eau, insoluble dans ce liquide, très soluble dans l'alcool (Cahours).

ÉTHER CARBONIQUE PERCHLORÉ. C^4Cl^5O,CO^2.

L'éther carbonique et l'éther carbonique bichloré absorbent du chlore sous l'influence de la radiation solaire, et se changent en un composé solide, cristallin, qui, comprimé entre des doubles de papier buvard, lavé rapidement à l'éther, et desséché dans le vide, constitue l'éther carbonique perchloré C^4Cl^5O,CO^2.

Cet éther cristallise en petites aiguilles d'une odeur faible, qui rappelle celle des produits chlorés; il fond à une douce chaleur, et se convertit par le refroidissement en une masse cristalline. Une température plus élevée le décompose.

Les trois autres éthers carboniques chlorés dont la théorie fait supposer l'existence, ne sont pas connus.

L'éther carbonique perchloré, traité par l'ammoniaque, se décompose en des produits plus ou moins variés, suivant que l'ammoniaque est gazeuse ou liquide, et même suivant la quantité d'éther sur laquelle on opère. Si la quantité de l'éther est assez petite pour que l'action de l'ammoniaque gazeuse n'élève pas beaucoup la température, on obtient de la chloracétamide, du sel ammoniac, et un sel ammoniacal amidé, non encore isolé.

Si l'on opère, au contraire, sur une quantité assez forte pour que la température s'élève au point de brunir la matière, ce n'est plus de la chloracétamide que l'on obtient, mais bien une amide particulière, la *chlorocarbéthamide*.

En faisant agir de l'ammoniaque liquide, on obtient de la chloracétamide, sans chlorocarbéthamide. Mais on trouve parmi les autres produits, non seulement le chlorhydrate et le carbonate d'ammoniaque, ainsi que la théorie l'indique, mais aussi du formiate; ce qui paraît indiquer la décomposition de la chlorocarbéthamide (Malaguti).

La chlorocarbéthamide $C^{10}Cl^7H^6Az^3O^3$ se présente en lames très blanches ou en paillettes, fusibles entre 138 et 140°, et dont le point d'ébullition est au delà de 260°. Son goût est sucré; elle se dissout dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante. Cette amide, broyée à froid avec les alcalis, ne dégage pas d'ammoniaque; elle en dégage beaucoup par l'action simultanée des alcalis et de la chaleur. Mise en contact avec l'ammoniaque liquide, elle s'assimile 6 équiv. d'eau, et se transforme en chloracétamate

d'ammoniaque. On obtient la chlorocarbéthamide par l'action de l'ammoniaque gazeuse sur l'éther carbonique et sur l'éther succinique chlorés; l'éther dissout l'amide et l'abandonne par évaporation. Des cristallisations réitérées dans l'eau donnent la chlorocarbéthamide pure (Malaguti).

ÉTHER CHLOROXICARBONIQUE. C^4H^5O,C^2O^3Cl.

En faisant agir du gaz chloroxicarbonique COCl sur de l'alcool absolu, M. Dumas a obtenu un composé éthéré ayant pour formule C^4H^5O,C^2O^3Cl : on peut le considérer comme formé par la combinaison de l'éther carbonique avec le gaz chloroxicarbonique : $C^4H^5O,C^2O^3Cl = C^4H^5O,CO^2 + COCl$.

Ce corps est liquide, incolore, neutre; son odeur est suffocante et excite le larmoiement; sa densité est de 1,133; il bout à 90°.

L'ammoniaque décompose l'éther chloroxicarbonique, et produit un nouveau corps cristallin que M. Dumas a nommé *uréthane*.

L'uréthane est soluble dans l'eau, dans l'alcool; elle se dépose de ses dissolutions en cristaux volumineux; elle fond à 100°, et bout sans se décomposer à 180°. Les alcalis la décomposent facilement en dégageant de l'ammoniaque. On peut considérer l'uréthane comme l'éther d'un acide *carbamique* C^2O^3,AzH^2,HO.

ÉTHER OXALIQUE. C^4H^5O,C^2O^3.

Cet éther est le plus intéressant de tous les éthers formés par les acides organiques; il a été découvert par M. Thénard. On l'obtient en distillant rapidement 4 parties de sel d'oseille avec 5 parties d'acide sulfurique et 4 parties d'alcool à 90°. Le liquide qui passe à la distillation n'est pas l'éther oxalique pur; on le traite par l'eau, qui enlève l'alcool et l'acide oxalique, et on le chauffe légèrement pour lui enlever l'éther qu'il contient. Cet éther est rectifié en le chauffant avec de la litharge en poudre qui se combine avec l'acide oxalique qu'il peut contenir en excès; la température doit être portée jusqu'à 184°. L'eau, l'éther et l'alcool distillent d'abord, et l'on recueille l'éther oxalique qui passe en dernier lieu à la distillation.

L'éther oxalique est liquide, incolore, oléagineux, plus lourd que l'eau. Sa densité est de 1,0229; il bout à 184°. Son odeur est aromatique; il peut se conserver pendant un certain temps en contact avec l'eau, quand il est pur; mais lorsqu'il n'a pas été complétement purifié, il se décompose rapidement en alcool et en acide oxalique. La densité de sa vapeur est de 5,087.

Il est à remarquer que l'équivalent de l'éther oxalique ne représente que 2 volumes de vapeur : ce mode de condensation se montre particulière-

ment dans les éthers dont les acides ont une grande tendance à former des sels acides et peuvent être considérés comme bibasiques. L'action du potassium sur l'éther oxalique donne, suivant M. Ettling, de l'éther carbonique.

La potasse décompose l'éther oxalique et peut le transformer en oxalovinate de potasse (M. Mitscherlich) :

$$2(C^4H^5O,C^2O^3) + KO = \underbrace{KO,C^4H^5O,(C^2O^3)^2}_{\text{Oxalovinate de potasse.}} + \underbrace{C^4H^5O,HO.}_{\text{Alcool.}}$$

Un excès de potasse produit avec l'éther oxalique de l'oxalate de potasse et de l'alcool.

L'ammoniaque que l'on fait réagir en excès sur l'éther oxalique le transforme en oxamide et en alcool (Liebig).

Cette réaction remarquable permet donc d'obtenir avec facilité l'oxamide, que l'on ne prépare qu'avec difficulté par la distillation de l'oxalate d'ammoniaque.

Plusieurs autres éthers peuvent aussi se transformer en *amides* lorsqu'on les traite par l'ammoniaque.

Lorsqu'on fait réagir l'ammoniaque en dissolution dans l'alcool sur l'éther oxalique, qui est lui-même dissous dans l'alcool, on forme une substance cristalline découverte par M. Dumas et qui a reçu le nom d'*oxaméthane ;* ce corps a pour formule $C^4H^5O,C^2O^3,C^2O^2AzH^2$. On a considéré pendant longtemps l'oxaméthane comme une combinaison d'éther oxalique et d'oxamide ; mais M. Balard a fait connaître la véritable composition de l'oxaméthane en prouvant que cette substance n'était autre chose que l'éther de l'acide oxamique $C^4O^5AzH^2,HO$ que ce chimiste a découvert. La formule de l'oxaméthane est donc $C^4H^5O,C^4O^5AzH^2$. L'éther oxamique (oxaméthane) est solide; ses cristaux sont gras, fusibles à 100° et distillent à 220° ; ils se dissolvent facilement dans l'eau et l'alcool; ils se décomposent dans l'eau en bi-oxalate d'ammoniaque et en alcool.

Action du chlore sur l'éther oxalique.

M. Malaguti a reconnu qu'en faisant agir du chlore sur l'éther oxalique, tout l'hydrogène se trouvait éliminé à l'état d'acide chlorhydrique, et qu'il se produisait un éther oxalique chloré ayant pour formule C^4Cl^5O,C^2O^3. Cet éther est solide, cristallin, fusible à 144°. Lorsqu'on le traite par de l'ammoniaque, on obtient un nouveau corps, le *chloroxaméthane*, qui n'est en réalité que l'éther oxamique perchloré ayant pour formule $C^4Cl^5O,C^4O^5AzH^2$. Ce corps a reçu également le nom de *chloroxéthamide*. L'éther oxamique perchloré fond à 134° et bout à 200°.

D'après une observation très importante que l'on doit à M. De la Pré-

vostaye, les formes cristallines de l'éther oxamique et de l'éther oxamique perchloré sont identiques et appartiennent toutes deux au système rhomboédrique. On voit donc que les éthers oxalique et chloroxalique se comportent de la même manière en présence de l'ammoniaque.

Toutefois, d'après M. Malaguti, il se forme toujours de la chlorocétamide, lorsqu'on traite l'éther oxalique perchloré par l'ammoniaque.

Lorsqu'on soumet l'éther chloroxalique à l'action d'une température de 290° environ, il se forme de l'aldéhyde chloré $C^4Cl^4O^2$, du gaz chloroxicarbonique COCl et de l'oxide de carbone CO.

La potasse décompose l'éther chloroxalique en acide oxalique et en acide chloracétique. L'action prolongée de l'ammoniaque liquide sur l'éther oxalique perchloré le transforme en acide chloroxalovinique.

L'éther chloroxalique se décompose au contact de l'alcool; on trouve dans les produits de cette décomposition, qui paraît très complexe, de l'éther chloracétique $C^4H^5O,C^4Cl^3O^3$, et de l'acide chloroxalovinique anhydre.

ÉTHER ACÉTIQUE. $C^4H^5O,C^4H^3O^3$.

L'éther acétique a été découvert, en 1759, par Lauraguais, en soumettant à des distillations successives un mélange d'acide acétique et d'alcool.

L'action éthérifiante de l'acide acétique sur l'alcool est très lente; mais en ajoutant de l'acide sulfurique concentré au mélange, la formation de l'éther acétique devient rapide. On prend ordinairement 6 p. d'alcool à 90°, 4 p. d'acide acétique concentré et 1 p. d'acide sulfurique du commerce. Lorsqu'on a retiré, par la distillation de ce mélange, une quantité de liquide à peu près égale à celle de l'alcool employé, on arrête l'opération. On lave l'éther avec de l'eau pour le débarrasser de l'alcool qu'il contient, et on le rectifie sur du chlorure de calcium pour l'avoir anhydre.

On peut, dans la préparation de cet éther, remplacer l'acide acétique par un acétate. Le procédé qui réussit le mieux consiste à distiller 16 p. d'acétate de plomb anhydre avec 4 p. d'alcool et 6 p. d'acide sulfurique concentré, ou 100 p. d'acétate de soude, 15 p. d'acide sulfurique et 6 p. d'alcool à 85° ou 90°. Le produit distillé est mêlé avec de la chaux, qui sature l'acide libre qu'il contient, et rectifié au bain-marie sur un volume égal au sien de chlorure de calcium. Ce procédé fournit une quantité d'éther acétique à peu près égale à celle de l'alcool employé.

L'éther acétique est liquide, incolore, d'une odeur douce et agréable; il brûle avec une flamme jaune. Sa densité à + 15° est de 0,89. L'eau en dis-

sout environ un septième de son volume. Les alcalis hydratés le changent rapidement en alcool et en acide acétique avec lequel ils se combinent. L'éther acétique est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther. Il bout à 74°. Sa densité de vapeur est de 3,067. L'équivalent de l'éther acétique représente 4 volumes de vapeur. L'éther acétique dissout les résines, les huiles essentielles et, en général, les substances solubles dans l'éther ordinaire.

M. Malaguti a reconnu que l'éther acétique soumis à l'action du chlore se transforme d'abord en un composé qui a pour formule $C^4H^3Cl^2O, C^4H^3O^3$.

En continuant l'action du chlore sur l'éther acétique, M. Leblanc est parvenu à séparer tout l'hydrogène et a obtenu l'éther acétique perchloré $C^4Cl^5O,C^4Cl^3O^3$.

L'éther acétique perchloré est liquide, huileux; il bout à 245°, et se transforme immédiatement en chloracétate, sous l'influence des alcalis. M. Leblanc obtient l'éther chloracétique $C^4H^5O,C^4Cl^3O^3$ en distillant un chloracétate alcalin avec un mélange d'acide sulfurique et d'alcool.

Ce chimiste a du reste obtenu tous les produits intermédiaires de chloruration entre l'éther acétique et l'éther chloracétique.

ÉTHER FORMIQUE. C^4H^5O,C^2HO^3.

Cet éther s'obtient facilement en soumettant à la distillation un mélange formé de 7 parties de formiate de soude sec, 10 parties d'acide sulfurique du commerce et 9 parties d'alcool à 90°. Il doit être purifié par un lait de chaux et rectifié sur du chlorure de calcium.

M. Wœhler a fait connaître un autre mode de préparation plus facile encore que le précédent. On mêle 10 parties d'amidon avec 37 parties de bi-oxide de manganèse en poudre très fine ; on introduit ce mélange dans une cornue, et l'on y verse 30 parties d'acide sulfurique, 15 parties d'eau et 15 parties d'alcool à 85 et 90°. On chauffe légèrement la cornue et l'on distille jusqu'à ce que les produits ne contiennent plus d'éther formique. Le liquide est purifié par un lavage à l'eau et par deux distillations successives sur le chlorure de calcium.

L'éther formique se retrouve en proportion assez considérable parmi les produits volatils qui résultent de l'action de l'acide azotique sur l'alcool, particulièrement dans la fabrication du fulminate de mercure.

L'éther formique est liquide, incolore, très fluide, d'une odeur éthérée agréable et pénétrante, d'une densité de 0,915 à + 18°. Il bout à 53°,4; l'eau en dissout la 10e partie de son poids; il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans tous les éthers. D'après M. Pierre, l'éther formique reste liquide à — 32°,5.

Le chlore produit avec l'éther formique un éther chloré qui a pour formule $C^4H^3Cl^2O,C^2HO^3$. Cet éther est liquide, d'une densité de 1,16 ; il bout vers 100°, et se décompose à une température un peu plus élevée.

ÉTHER CITRIQUE. $(C^4H^5O^3)^3,C^{12}H^5O^{11}$.

Cet éther est remarquable par sa composition ; il correspond aux citrates neutres qui contiennent, comme on le sait, 3 équivalents de base.

L'éther citrique a été découvert par M. Thénard. D'après M. Malaguti, on l'obtient facilement en faisant bouillir un mélange de 90 parties d'acide citrique cristallisé, 110 parties d'alcool et 50 d'acide sulfurique concentré jusqu'à ce qu'il se dégage de l'éther. Si l'on ajoute à ce moment de l'eau dans le mélange, on voit se précipiter une substance huileuse qui est l'éther citrique. Cet éther a une saveur amère et désagréable. Sa densité est de 1,142. Il bout à 283°, en se décomposant partiellement.

ÉTHER CYANURIQUE. $(C^4H^5O)^3,C^6Az^3O^3$.

Cet éther se produit, suivant M. Wurtz, par la distillation au bain d'huile, du cyanurate de potasse alcalin avec le sulfovinate de potasse.

L'éther cyanurique est solide ; il fond à 85° en un liquide plus dense que l'eau, qui bout à 276° et distille sans altération. Sa densité à l'état de vapeur est de 7,4. Si on le fait bouillir pendant quelque temps avec une dissolution alcoolique de potasse, il se décompose :

$$(C^4H^5O)^3,C^6Az^3O^3 + 12HO = 6(CO^2) + 3(AzH^3) + 3(C^4H^6O^2).$$

ÉTHER CYANIQUE. C^4H^5O,C^2AzO.

Cet éther se forme par la distillation du cyanate de potasse avec le sulfovinate de la même base. L'éther cyanique est un liquide très réfringent, moins dense que l'eau, d'une odeur irritante. Sa densité de vapeur est de 2,4.

Il se dissout dans l'ammoniaque et forme un composé cristallisable $C^6H^8Az^2O^2$, que M. Wurtz a appelé *éther cyanique ammoniacal* ou *urée métacétique*. L'éther cyanique ammoniacal est très soluble dans l'eau ; par la potasse, il donne de l'ammoniaque. Traité par l'eau, il dégage de l'acide carbonique et donne un nouveau corps, la *cyaméthane*, $C^{10}H^{12}Az^2O^?$.

Traité par la potasse hydratée, l'éther cyanique donne 2 équivalents de carbonate de potasse et se transforme en un corps qui a toutes les propriétés des alcaloïdes, et que M. Wurtz a appelé l'*éthylammoniaque*.

L'éther cyanurique et l'urée métacétique peuvent aussi, par la potasse, donner de l'éthylammoniaque. L'éthylammoniaque est un liquide très volatil, extrêmement caustique, d'une odeur forte d'ammoniaque ; on

l'obtient pur en distillant son chlorhydrate avec de la chaux vive. M. Wurtz a obtenu :

Le chlorhydrate d'éthylammoniaque C^4H^7Az,HCl ;

Le chloroplatinate d'éthylammoniaque $C^4H^7Az,HCl, + PtCl^2$.

ÉTHER ALLOPHANIQUE.

Cet éther a été considéré longtemps comme une combinaison d'acide cyanurique et d'éther : il s'obtient en faisant passer des vapeurs d'acide cyanique hydraté dans un mélange d'alcool et d'éther.

L'éther allophanique est solide, cristallin, incolore, inodore, insipide, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool bouillant. Si on le dissout à froid dans l'eau de barite, il dépose des mamelons durs et cristallins d'un sel de barite qui contient, d'après MM. Wœhler et Liebig, un nouvel acide qu'ils ont appelé *acide allophanique;* en même temps, la liqueur se charge d'alcool. L'acide allophanique n'a pas été isolé. MM. Wœhler et Liebig ont obtenu les allophanates de barite, de soude et de potasse. Ces sels sont très peu stables. Traités par les acides, ils dégagent de l'acide carbonique, et la liqueur contient de l'urée.

ÉTHERS COMPOSÉS A ACIDES ORGANIQUES.

Ether acétique.	$C^4H^5O,C^4H^3O^3$.
Ether acétique à 2 éq. de chlore.	$C^8H^6Cl^2O^4$.
Ether chloracétique	$C^4H^5O,C^4Cl^3O^3$.
Ether acétique à 4 éq. de chlore.	$C^8H^4Cl^4O^4$.
Ether acétique à 5 éq. de chlore.	$C^8H^3Cl^5O^4$.
Ether acétique à 6 éq. de chlore.	$C^8H^2Cl^6O^4$.
Ether acétique à 7 éq. de chlore.	$C^8HCl^7O^4$.
Ether perchloracétique	$C^4Cl^5O,C^4Cl^3O^3$.
Ether acrylique	$C^4H^5O,C^6H^3O^3$.
Ether adipique.	$C^4H^5O,C^6H^4O^3$.
Ether anamirtique.	$C^4H^5O,C^{35}H^{34}O^3$.
Ether anisique	$C^4H^5O,C^{14}H^7O^5$.
Ether chloranisique.	$C^4H^5O,C^{14}H^6ClO^5$.
Ether bromanisique.	$C^4H^5O.C^{14}H^6BrO^5$.
Ether nitranisique	$C^4H^5O,C^{14}H^6(AzO^4)O^5$.
Ether bénique.	$C^4H^5O,C^{42}H^{41}O^3$ (Mulder).
	$C^4H^5O,C^{30}H^{22}O^3$ (Walter).
Ether benzoïque	$C^4H^5O,C^{14}H^5O^3$.
Ether nitrobenzoïque	$C^4H^5O,C^{14}H^4(AzO^4)O^3$.
Ether binitrobenzoïque	$C^4H^5O,C^{13}H^3(AzO^4)^2O^3$.
Ether bromotriconique	$C^4H^5O,C^8H^5Br^2O^3$.
Ether butyrique	$C^4H^5O,C^8H^7O^3$.
Ether butyrique bichloré	$C^4H^5O,C^8H^5Cl^2O^3$.
Ether butyrique quadrichloré. .	$C^4H^5O,C^8H^3Cl^4O^4$.

Ether butyroléique	$C^4H^5O.C^{34}H^{30}O^4$.
Ether camphorique.	$(C^4H^5O)^2,C^{20}H^{14}O^6$.
Ether caproïque	$C^4H^5O,C^{12}H^{11}O^3$.
Ether caprylique	$C^4H^5O,C^{16}H^{15}O^3$.
Ether cérotique.	$C^4H^5O,C^{54}H^{53}O^3$.
Ether chlorocérotique	$C^4H^5O,C^{54}H^{41}Cl^{12}O^3$.
Ether chloronicéique.	$C^4H^5O,C^{12}H^4ClO^3$.
Ether chloronicéique nitrogéné.	$C^4H^5O,C^{12}H^3Cl(AzO^4)O^3$.
Ether chrysanisique	$C^4H^5O,C^{14}H^4Az^3O^{13}$.
Ether cinnamique	$C^4H^5O,C^{18}H^7O^3$.
Ether nitrocinnamique	$C^4H^5O.C^{18}H^6(AzO^4)O^3$.
Ether citrique neutre.	$(C^4H^5O)^3,C^{12}H^5O^{11}$.
Ether aconitique	$(C^4H^5O)^3,C^{12}H^3O^9$.
Ether citraconique	$(C^4H^5O)^2,C^{10}H^4O^6$.
Ether itaconique.	$(C^4H^5O)^2,C^{10}H^4O^6$.
Ether cocinique	$C^4H^5O,C^{22}H^{21}O^3$.
Ether cuminique	$C^4H^5O,C^{20}H^{11}O^3$.
Ether cyanique.	C^4H^5O,C^2AzO.
Ether cyanurique.	$(C^4H^5O)^3,C^6Az^3O^3$.
Ether élaïdique.	$C^4H^5O,C^{36}H^{33}O^3$.
Ether éthalique.	$C^4H^5O,C^{32}H^{31}O^3$.
Ether éverninique	$C^4H^5O,C^{18}H^9O^7$.
Ether formique	C^4H^5O,C^2HO^3.
Ether formique bichloré	$C^6H^3Cl^2O^4$.
Ether formique perchloré . . .	C^4Cl^5O,C^2ClO^3.
Ether lactique.	$C^4H^5O,C^6H^5O^5$.
Ether laurique	$C^4H^5O,C^{24}H^{23}O^3$.
Ether paramaléique (fumarique)	C^4H^5O,C^4HO^3.
Ether margarique.	$C^4H^5O,C^{34}H^{33}O^3$.
Ether métacétique	$C^4H^5O,C^6H^5O^3$.
Ether moringique.	$C^4H^5O,C^{30}H^{27}O^3$.
Ether mucique	$(C^4H^5O)^2,C^{12}H^8O^{14}$.
Ether paramucique.	$(C^4H^5O)^2,C^{12}H^8O^{14}$.
Ether pyromucique.	$C^4H^5O,C^{10}H^3O^5$.
Ether chloropyromucique. . . .	$C^4H^5O,C^{10}H^3O^5,Cl^4$.
Ether myristique.	$C^4H^5O,C^{28}H^{27}O^3$.
Ether œnanthique.	$C^4H^5O,C^{14}H^{13}O^2$.
Ether œnanthylique.	$C^4H^5O,C^{14}H^{13}O^3$.
Ether oléique. . , ...	$C^4H^5O,C^{36}H^{33}O^3$.
Ether opianique	$C^4H^6O.C^{20}H^9O^9$.
Ether orsellinique	$C^4H^5O,C^{16}H^7O^7$.
Ether oxalique	C^4H^5O,C^2O^3.
Ether oxalique perchloré. . . .	C^4Cl^5O,C^2O^3.
Ether palmique.	$C^4H^5O,C^{34}H^{32}O^5$.
Ether palmitonique.	$C^4H^5O,C^{31}H^{30}O^0$.
Ether phénique.	$C^4H^5O,C^{12}H^5O$.
Ether phénique binitrique. . . .	$C^4H^5O,C^{12}H^3(AzO^4)^2O$.

Ether phtalique	$(C^4H^5O)^2,C^{16}H^4O^6$.
Ether pyrotartrique.	$(C^4H^5O)^2,C^{10}H^6O^6$.
Ether ricinoléique	$C^4H^5O,C^{33}H^{35}O^5$.
Ether salicylique	$C^4H^5O,C^{14}H^5O^5$.
Ether salicylique monobromé. .	$C^4H^5O,C^{14}H^4BrO^5$.
Ether salicylique bibromé . . .	$C^4H^5O,C^{14}H^3Br^2O^5$.
Ether salicylique monochloré. .	$C^4H^5O.C^{14}H^4ClO^5$.
Ether salicylique bichloré. . . .	$C^4H^5O.C^{14}H^3Cl^2O^5$.
Ether salicylique mononitré. . .	$C^4H^5O,C^{14}H^4(AzO^4)O^5$.
Ether salicylique binitré	$C^4H^5O,C^{14}H^3(AzO^4)^2O^5$.
Ether sébacique.	$C^4H^5O,C^{10}H^8O^5$.
Ether stéarique.	$C^4H^5O,C^{38}H^{37}O^3$.
Ether subérique	$C^4H^5O,C^8H^6O^3$.
Ether tartrique.	$(C^4H^5O)^2,C^8H^4C^{10}$.
Ether térébenzique.	$C^4H^5O,C^{14}H^2O^3$.
Ether téréchrysique.	$C^4H^5O,C^6H^3O^4$.
Ether toluique	$C^4H^5O,C^{16}H^7O^3$.
Ether nitrotoluique.	$C^4H^5O,C^{16}H^6(AzO^4)O^3$.
Ether valérique.	$C^4H^5O,C^{10}H^9O^3$.
Ether vératrique	$C^4H^5O,C^{18}H^9O^7$.

EAU-DE-VIE.

Les vins récoltés en France ne sont pas tous destinés à être consommés en nature. Une partie des vins du Midi, provenant de raisins riches en sucre, sont convertis en alcool par la distillation. On choisit généralement les vins blancs qui ne contiennent pas plus d'alcool que les vins rouges, mais qui fournissent un alcool plus fin et plus *droit en goût.*

L'alcool provenant de la fermentation du raisin est ordinairement impur; il contient une huile essentielle qui lui donne dans quelques cas une saveur agréable, et dans d'autres cas un goût désagréable.

On peut constater la présence d'une huile dans l'eau-de-vie en étendant cette liqueur de 6 p. d'eau et en la distillant avec précaution; il reste dans la cornue une couche huileuse; cette huile est surtout abondante dans les eaux-de-vie qui proviennent des marcs de vendange. En examinant la fermentation des différentes parties d'un grain de raisin, M. Aubergier s'est assuré que les pellicules du grain donnaient surtout naissance à la substance huileuse. 100 litres d'eau-de-vie de marc ont fourni 20 gram. d'une huile qui était formée d'éther œnanthique, d'huile de pomme de terre et d'huile grasse. Une seule goutte de cette huile a suffi pour infecter 100 litres d'eau-de-vie.

Cette huile peut être séparée de l'alcool par une distillation conduite avec ménagement; en effet, l'alcool bout environ à 78°, et cette huile n'entre en ébullition qu'entre 130 et 200°.

Les vins du Dauphiné, du Vivarais et de la Moselle donnent des eaux-

de-vie qui participent du goût de terroir qui caractérise ces vins. C'est probablement a une circonstance de cette nature qu'il faut attribuer le goût et le bouquet si agréables des vieilles eaux-de-vie de Cognac.

On a pendant longtemps obtenu l'eau-de-vie en soumettant à la distillation à feu nu le vin destiné à la fabrication des eaux-de-vie ; mais à moins qu'on n'opérât sur des vins blancs de bonne qualité, il était rare qu'on obtînt de l'alcool exempt du goût de marc ou de feu, contracté par ce mode de distillation. La pensée de substituer un autre mode à la distillation à feu nu paraît appartenir à Argand : elle a été mise à exécution par Édouard Adam qui opérait avec une espèce d'appareil de Woolf, dont les flacons tubulés remplis de vin étaient soumis à l'action de la vapeur partant d'un générateur rempli d'eau : on conçoit qu'avec ce système chaque flacon, inégalement échauffé, donnait de l'alcool à différents degrés.

Les procédés d'Adam ont été notablement perfectionnés par M. Cellier-Blumenthal qui a eu recours à un mode de distillation continu, et a su combiner son appareil de manière que, même pendant la vidange des *vinasses* (résidu des chaudières), la distillation ne soit pas interrompue : le vin arrive dans l'appareil d'un côté, tandis que celui qui le précédait sort de l'autre, après avoir abandonné tout l'alcool qu'il contenait.

Nous devons nous borner à indiquer ici les bons effets de cet appareil, tant sous le rapport de l'économie de la main-d'œuvre et du combustible, que sous celui de la bonne qualité des produits, et renvoyer aux ouvrages techniques pour sa description.

Cet appareil donne des alcools à différents degrés de densité. Le degré de l'eau-de-vie est ordinairement de 22° à 24° : il descend, en vieillissant, à 18° ou 20°. On reprochait à l'appareil de Cellier-Blumenthal de laisser perdre un peu d'alcool avec la vinasse qui coulait sans cesse. Derosne corrigea ce défaut en rendant l'écoulement de la vinasse intermittent, de sorte qu'elle pût subir une ébullition durant quarante-cinq et même soixante minutes avant de s'écouler : l'appareil fonctionnait avec la même activité; car le vin y arrivait en égale quantité et d'une manière continue. Cette disposition continue pour le vin, intermittente quant à la vinasse, a été simplifiée encore par M. Laugier.

L'alcool livré au commerce est appelé généralement 3/6 de Montpellier. Il marque à l'aréomètre 33°.

L'eau-de-vie et l'alcool sont reçus dans des fûts dont ils dissolvent une partie de la matière colorante; cette coloration est d'autant plus sensible, que le séjour de ces liquides dans les tonneaux a été plus long. On est donc disposé à accorder plus de qualité, plus de vétusté à l'eau-de-vie colorée. Le commerce, pour satisfaire cette prévention du consommateur, coupe quelquefois les 3/6 de Montpellier avec de l'eau et les colore

avec du caramel dissous dans une infusion de thé qui paraît donner à cette eau-de-vie nouvelle un goût de vétusté; mais il est rare que cette falsification échappe aux dégustateurs expérimentés.

Alcool de betterave. La fabrication du sucre de betterave produit une grande quantité de mélasse dont on ne peut utiliser la matière sucrée qu'en la convertissant en alcool. Cette mélasse en effet contient plusieurs matières salines qui lui donnent une saveur salée, âcre, fort désagréable. Elle doit être soumise à la fermentation; on ramène sa densité à 8° à la température de 20°. On ajoute à 100 p. de mélasse 2 p. de levure fraîche, délayée dans de l'eau légèrement tiède, et l'on brasse fortement.

La température de la pièce dans laquelle on opère étant à 15° ou 20°, la fermentation ne tarde pas à s'établir : la réaction s'annonce bientôt par le dégagement des bulles d'acide carbonique, d'abord autour des parois de la cuve, puis jusqu'au centre. Afin d'éviter que ces bulles ne s'élèvent les unes sur les autres en une mousse qui passerait par-dessus les bords, on verse à la superficie du liquide, suivant son volume, 1/2 litre à 2 litres de savon vert. Ce savon est décomposé par l'acide en excès dans le liquide qui fermente. L'huile grasse, mise en liberté, surnage, fait glisser et rompre les bulles, de sorte que la mousse s'affaisse sur elle-même. L'emploi d'une très petite quantité d'huile grasse battue avec de l'eau produit le même effet.

Dans cette distillation, on cherche non-seulement à tirer parti du sucre contenu dans les mélasses, mais on se propose aussi d'en retirer les matières salines qu'elles contiennent. C'est donc un inconvénient que de ramener avec de l'eau, les mélasses à 8°; on a essayé de faire fermenter les mélasses à la densité de 14°; on a réussi, mais comme la température s'élève à 30°, il se produit alors une fermentation acide aux dépens de l'alcool.

D'après M. Dumas, on arrête cette acescence en enlevant de la cuve, lorsqu'elle est à 27°, la moitié de ce qu'elle contient et en la remplaçant par de la mélasse à 14° contenant une quantité suffisante de levure.

Cette partie de l'opération doit beaucoup aux travaux, aux observations et à l'expérience de M. Dubrunfaut; cet habile fabricant s'est aussi occupé de l'extraction du salin des mélasses de betterave. Au lieu d'eau, pour ramener ces mélasses à 8°, il emploie de la vinasse, ce qui lui donne une liqueur très riche en salin; il se sert également de vinasse, au lieu d'eau pour alimenter un générateur de vapeur; enfin il utilise la flamme perdue d'un four à réverbère destiné à la calcination du salin, pour alimenter trois chaudières dans lesquelles il amène les vinasses à 32°, pour les étendre ensuite sur la sole du four à réverbère.

1,000 kil. de mélasse de betterave fournissent 110 à 140 kil. d'un salin marquant 50 à 55° à l'alcalimètre de M. Gay-Lussac, c'est-à-dire

représentant la moitié environ de son poids de potasse pure et anhydre.

En Allemagne et en Angleterre, où l'on fabrique en grand l'eau-de-vie de grain, on traite le grain *concassé* ou la pomme de terre cuite par une dissolution d'orge germée dont la diastase réagit sur la fécule et la transforme en glucose; on étend d'eau ce mélange dans lequel la fermentation ne tarde pas à s'établir, puis on distille.

Par le procédé suivi en Allemagne et surtout dans les fermes du Palatinat, on n'obtient qu'une eau-de-vie empyreumatique et de mauvais goût. Dans les localités où l'on fabrique spécialement ces sortes d'alcools, on adopte maintenant la conversion de la fécule en glucose au moyen de l'acide sulfurique; on fait fermenter et l'on distille dans les appareils que nous avons indiqués. Lorsqu'on n'emploie que du grain, on le fait germer, on le réduit en malt, on en fait une dissolution qu'on met à fermenter et qu'on soumet ensuite à la distillation.

L'eau-de-vie de pomme de terre contient de l'alcool amylique qui lui communique un goût et une odeur désagréables; cette huile s'y trouve quelquefois en assez grande quantité pour que l'eau-de-vie devienne laiteuse par son mélange avec de l'eau. On débarrasse en grande partie l'alcool de l'huile qu'il contient en le mettant pendant quelques heures en contact avec du charbon de bois.

La saccharification et la fermentation des diverses semences fournissent les quantités d'alcool indiquées dans le tableau suivant :

100 kil.	de froment	donnent	40 à 45	litres d'alcool	à 50° centésimaux.
100	de seigle	—	36 à 42	—	—
100	d'orge	—	40	—	—
100	d'avoine	—	36	—	—
100	de sarrasin	—	40	—	—
100	de maïs	—	40	—	—

En Angleterre, pour la fabrication du *whisky*, on se sert d'orge germée pure dont on fait fermenter la dissolution au moyen d'une addition de levure.

L'*alcool de genièvre* se fabrique en Hollande, avec une décoction fermentée de *malt d'estourgeon* (seigle), que l'on distille sur de la graine de genièvre concassée.

Le *rhum* est le produit de la distillation d'une dissolution fermentée de mélasse de canne mélangée avec du jus de canne. Celui qu'on expédie des colonies, et surtout de la Martinique, paraît être préparé avec le suc même de la canne (vesou).

Enfin on prépare dans la forêt Noire, avec les merises, une eau-de-vie (connue sous le nom de *kirschwasser*) extrêmement agréable, lorsqu'elle est vieille. On choisit les merises bien mûres, on les écrase, on pile une partie des noyaux, on laisse fermenter et l'on distille avec précaution. Cette liqueur donne lieu à une industrie agricole dans plusieurs

départements de la France (Meurthe, Meuse, Vosges, Doubs, Haute-Saône).

Dans les années d'abondance et de maturité, on peut faire de très bon kirsch avec des cerises communes, surtout lorsqu'on a pris la précaution d'enlever les queues, de concasser tous les noyaux, de séparer le marc du fond de l'alambic au moyen d'une couche de paille ou d'un faux fond, et de rectifier au bain-marie.

FABRICATION DU VIN.

Le vin est le suc fermenté du moût ou jus de raisin. Ce jus, nouvellement exprimé, est sucré ; il perd assez promptement cette saveur pour en contracter une autre qui est acide et surtout alcoolique

La qualité du raisin influe nécessairement sur celle du vin. Toutes les espèces de raisin, quoique réunissant les conditions d'exposition et de maturation convenables, ne sont pas susceptibles de donner un vin potable et de durée. Ainsi, c'est en vain qu'on a tenté, dans les années abondantes, de convertir en vin les meilleurs chasselas ; ils n'ont jamais fourni qu'un vin plat et tournant facilement à l'acescence.

Le raisin destiné à la fabrication du vin doit provenir d'une exposition où il reçoive une température chaude, constante et régulière ; un sol mixte, plutôt siliceux et caillouteux qu'argileux, semble être une des bonnes conditions de la qualité du raisin. La vigne doit être peu fumée. Les tiges couchées en terre, sous le nom de *provins*, pour obtenir de nouveaux ceps, doivent seules, autant que possible, recevoir de l'engrais ; le reste de la vigne doit être amendé avec de la terre ; enfin une longue expérience a démontré que le vin produit par des raisins provenant de vignes anciennement plantées est meilleur que le vin fourni par de jeunes vignes. Aussi voit-on, dans les pays vignobles, des propriétaires conserver des vignes plus que séculaires et ne les abandonner que lorsqu'elles refusent toute espèce de récolte.

Nous devons faire observer que ces considérations générales ne s'appliquent qu'aux crus d'où l'on cherche à retirer plutôt la qualité que la quantité.

Il existe un grand nombre de variétés de vignes. Au premier rang, parmi les plants qui donnent des fruits propres à faire les meilleurs vins rouges, on doit citer :

Le *pineau noir* ou *noirien*, qui se cultive dans les bons crus de la Bourgogne et dans un grand nombre de contrées vinicoles et qui produit un vin délicat ; le *gamay* qui donne beaucoup de vin, mais de médiore qualité. C'est un des plants qui réussissent le mieux dans les plaines, et on doit le cultiver de préférence dans des terrains plats, où le noirien

serait beaucoup moins productif, sans pouvoir donner de vins fins, faute de l'exposition convenable.

Parmi les raisins blancs, nous citerons :

Le *pineau gris*, le *gamay blanc*, et le *furmint*, qui donne en Hongrie le fameux vin de *Tokay*.

On rencontre dans le raisin les substances suivantes :

Eau, cellulose, glucose, acide pectique, tannin, albumine, ferment; plusieurs matières azotées solubles dans l'eau et l'alcool; huiles essentielles; matières colorantes, jaune, bleue et rouge, produisant plusieurs nuances, qui font virer successivement la couleur du vin du violet au rouge orangé, ou au jaune paille lorsque les colorations bleues et rouges sont affaiblies; matières grasses, dont une, sans doute, concourt à la formation de l'éther œnanthique; pectates et pectinates de chaux, de soude et de potasse, tartrates et paratartrates de potasse, de chaux et d'alumine; sulfate de potasse; chlorures de potassium et de sodium; phosphate de chaux, oxide de fer, silice.

La maturité du raisin est aussi une condition essentielle de la qualité du vin. Cette condition s'accomplit assez ordinairement dans les pays vignobles qui s'éloignent de la capitale et de ses environs, pour se rapprocher du midi de la France, surtout lorsque la vendange se fait dans le mois de septembre, et lorsque le vigneron ne se hâte pas trop de récolter.

On vendange, autant que possible, par un temps sec et sous l'influence du soleil; le raisin recueilli dans des paniers est ensuite déversé dans des tonneaux placés au pied de la vigne. Dans plusieurs contrées, on l'écrase dans les tonneaux avec un bâton appelé *éraloir*, terminé à son extrémité par trois dents, jusqu'à ce que les pièces soient pleines. On économise ainsi le nombre des pièces et l'on rend leur transport plus facile.

Ce procédé n'est peut-être pas praticable dans les vignobles à température élevée, car la fermentation doit se développer plus promptement que si le raisin n'était pas écrasé; cette observation est importante lorsqu'on opère sur des raisins noirs destinés à faire du vin blanc, car l'alcool développé réagirait sur la matière colorante de la pellicule et colorerait le vin.

Fabrication du vin blanc. Lorsque le raisin est transporté dans le cellier, on achève de l'écraser, si c'est du raisin noir, en le promenant avec un râteau sur un châssis en bois placé sur une cuve en bois ou en pierre, garni d'un filet en forte corde, à mailles espacées de manière à laisser seulement passer le grain du raisin. S'il s'agit de raisin blanc, on vide les tonneaux dans la cuve, on achève d'écraser le raisin, soit avec la fourche à trois dents, soit en le faisant piétiner par un homme descendu dans la cuve; pendant ce temps, on ouvre un large robinet par où s'écoule le moût, qu'on dirige dans les tonneaux. A l'orifice de cette

cannelle, dans l'intérieur de la cuve, on a placé un panier ou grillage destiné à intercepter les pellicules et les pepins.

Lorsque le moût cesse de couler, le marc est porté au pressoir, où il subit la pression nécessaire. On établit une différence entre le vin obtenu de *mère-goutte* et celui qui provient du pressurage : ce dernier est considéré comme inférieur en qualité; on le réserve assez ordinairement pour être coupé avec les moûts de raisin noir trop fortement colorés.

Si l'on désire conserver au vin sa blancheur, il faut le laisser le moins longtemps possible au contact de l'air; les tonneaux, s'il sont neufs, doivent être chaulés avec un lait de chaux à 40°, et ensuite soigneusement rincés; si l'on fait usage de vieux tonneaux, on les soumet à un soufrage préalable: ces deux opérations ont pour but d'enlever aux fûts toute cause de coloration.

Le moût, introduit dans le tonneau, y subit la fermentation alcoolique. qui se manifeste par un dégagement de gaz acide carbonique et par la formation d'une écume blanche qui tient en supension une substance de la nature de la levure. Les tonneaux doivent être remplis de manière à ce que le gaz et l'écume puissent se dégager sans perte de liquide; cependant ils ne doivent être bondonnés que lorsque le vin commence à s'éclaircir : ce bondonnage doit être fait à la main, de manière à ce que le bondon puisse obéir au dégagement qui pourrait se manifester.

Lorsque la fermentation du moût est accomplie, on procède au soutirage des vins blancs qui doivent être consommés peu de temps après la récolte; quant à ceux qui sont destinés à être conservés pendant un certain nombre d'années, on ne les soutire qu'après les premières gelées. On a soin de boucher exactement les tonneaux et de procéder régulièrement au remplissage (houillage).

Cette opération est une des conditions essentielles de la conservation de toute espèce de vins; elle demande beaucoup de soins dans les premières semaines qui succèdent à la récolte; mais il arrive un moment où il suffit de l'accomplir tous les mois. Lorsqu'on manque de vin de qualité égale à celui du tonneau qu'on veut achever de remplir, on lui substitue quelquefois du sable de rivière lavé et non effervescent. La diminution de volume du vin pendant sa conservation dépend surtout du plus ou moins d'aérage des caves.

Les vins blancs éprouvent parfois une maladie, appelée la *graisse* (fermentation visqueuse), occasionnée par une substance azotée, que M. François a nommée *glaïadine*.

Les vins blancs contenant cette substance azotée ne peuvent être convertis en vins mousseux que lorsque la glaïadine en a été précipitée par une certaine proportion de tannin qui, suivant M. François, peut être de 1 gram. ou de 1/2 gram. par litre.

Fabrication du vin rouge. Le raisin noir est amené de la vigne au cel-

lier, écrasé ou entier. On le conserve quelquefois dans ce dernier état, lorsqu'il s'agit de vins de qualité ; car, dans les localités où la maturité n'est pas toujours égale, on fait subir au raisin une espèce de triage.

Lorsque le raisin est écrasé, ainsi que nous l'avons indiqué pour le raisin blanc, on enlève les rafles du raisin.

Les propriétaires de vignes ne sont pas bien fixés sur le moment où il faut enlever les rafles ; quelquefois on les enlève avant la fermentation et souvent après.

Le raisin, écrasé, convenablement foulé, est porté dans une cuve, dont la capacité varie de 30 à 45 hectolitres, où il perd peu à peu sa saveur sucrée. En prêtant l'oreille, on entend un bouillonnement; les rafles, les pellicules et les pepins gagnent la partie supérieure de la cuve, où ils forment une espèce de croûte, *un chapeau*, qui préserve le liquide du contact de l'air. Dans certains pays vignobles, on laisse cette fermentation se développer avec le contact de l'air ; dans d'autres, on recouvre la cuve d'un plateau muni d'un tube qui donne issue à l'acide carbonique; enfin, dans quelques localités, on fait usage d'un faux couvercle troué, assujetti au-dessous du niveau du moût : ce couvercle maintient le chapeau constamment immergé et en contact avec le liquide en fermentation, qui, au moyen de l'alcool, dissout la matière colorante de la pellicule.

Il est utile de préserver le chapeau du contact de l'air ; car lorsque la fermentation est lente, il peut se former de l'acide acétique qui nuit à la qualité du vin. Lorsque la fermentation est sensiblement ralentie, on fait descendre le chapeau dans la cuve pour le soumettre à l'action du liquide fermenté.

La fermentation, suivant la température, est plus ou moins lente à s'établir ; comme on craint que cette dernière circonstance ne nuise à la qualité du vin, on provoque assez souvent cette fermentation en chauffant une certaine portion de moût pour élever la température de la masse.

Lorsque la liqueur a pris une coloration rouge, on procède au *décuvage*.

Cette opération s'effectue, comme pour le vin blanc, en séparant le vin de mère-goutte du vin de pressurage, du moins pour les vins de qualité ; l'entonnage et la préparation des fûts réclament les mêmes soins. Le bondonnage des fûts peut être un peu plus ferme que pour les vins blancs; car la fermentation s'est en grande partie accomplie dans la cuve. Le remplissage doit toujours être fait exactement, et, en général, on ne procède au premier soutirage qu'après l'hiver.

Vins mousseux. Les vins mousseux les plus recherchés sont ceux de Champagne. Les vins mousseux de la Bourgogne et de la Touraine ne sont pas sans qualité ; mais ils n'ont ni le bouquet ni la légèreté du vin de Cham-

pagne. On peut comprimer du gaz acide carbonique dans du vin blanc et le rendre mousseux à la manière des eaux gazeuses; mais cette mousse n'est pas persistante : elle n'est pas corsée comme celle qui provient de la réaction des éléments du moût sur eux-mêmes.

C'est avec du raisin noir qu'on prépare le vin de Champagne. On conçoit qu'aucune des précautions que nous avons indiquées pour conserver aux vins de choix leur qualité ne doit être négligée. Ainsi le triage du raisin est soigneusement accompli ; le pressurage s'exécute avec la plus grande célérité et l'on ne destine au vin mousseux blanc que la mère-goutte. Le vin de pressurage, qui se colore déjà pendant cette opération, est converti en *vin rosé* par l'addition d'une proportion convenable de tournesol, lorsque la teinte rose n'est pas suffisamment prononcée.

Le moût destiné au mousseux blanc est traité ainsi que nous l'avons indiqué pour la fabrication des vins blancs. Au moment où l'on met en tonneau, on ajoute souvent un litre d'eau-de-vie de Cognac par 100 litres de moût. C'est ordinairement en décembre, par un temps sec et froid, qu'on procède à un premier soutirage et au collage. Le collage se fait au moyen de 16 gr. de colle de poisson pour 200 bouteilles. La colle est dissoute dans une suffisante quantité de vin blanc; on soutire une seconde et une troisième fois en janvier et en février. Ce troisième soutirage est suivi d'un second collage. Enfin, en avril, on met le vin dans des bouteilles qui doivent contenir une plus ou moins grande quantité de dissolution saturée de sucre candi dans du vin blanc. Le propriétaire suit presque toujours à cet égard le goût du consommateur.

Le vin ainsi embouteillé, bouché avec des bouchons de première qualité introduits dans les bouteilles au moyen d'une forte pression et maintenus avec un fil de fer, est abandonné à lui-même pendant huit à dix mois. La fermentation continue dans les bouteilles couchées; l'acide carbonique se dissout dans le vin, et il se forme un dépôt de ferment qui se rassemble dans la panse inférieure de la bouteille.

Il est nécessaire d'enlever ce dépôt au moyen d'une opération appelée *dégorgement*. A cet effet, un ouvrier renverse adroitement la bouteille en lui imprimant un mouvement de rotation destiné à faire arriver le dépôt du centre de la bouteille sur le bouchon, et il place les bouteilles sur des planches percées de manière à ce que tout le dépôt soit bien réuni. Lorsque le vin est parfaitement clair, ce qui a lieu au bout de quinze à vingt jours, il enlève avec précaution la bouteille, le col en bas ; il coupe le fil de fer : le bouchon s'échappe tout imprégné de ferment, ainsi que d'une petite portion de vin qui est promptement remplacée par du vin clair ou du sirop ; la bouteille est de nouveau bouchée, ficelée et goudronnée, puis livrée à la consommation au bout de cinq ou six mois.

On a substitué depuis quelque temps au goudron des feuilles d'étain qui préservent les bouchons et le fil de fer de l'humidité des caves

Vins de liqueur. Les vins de liqueur contiennent une certaine quantité d'alcool et sont en même temps sucrés. On emploie dans la préparation de ces vins des raisins très sucrés, dans lesquels le ferment n'est pas en rapport suffisant avec la quantité de sucre; alors on ajoute au moût une portion de ce même moût concentré par évaporation. Quelquefois, pour obtenir des vins de liqueur, on arrête la fermentation par une addition d'alcool.

C'est ainsi que sont préparés les vins de liqueur d'Espagne, de Portugal, d'Italie et de Tokai, en Hongrie.

Maladie des vins. Les vins sont sujets à des maladies connues sous le nom de *pousse*, de *graisse*, d'*acide*, d'*amer* et de *fleur*.

La pousse est une seconde fermentation qui se développe tumultueusement dans le tonneau, et qui a pour effet de faire tourner les vins à l'amer. On porte remède à cette maladie en soutirant le vin dans un tonneau préalablement soufré : le gaz acide sulfureux qui remplit le tonneau a la propriété d'arrêter la fermentation.

Lorsque les vins deviennent graisseux, on y ajoute une certaine quantité de tannin.

Si les vins contiennent naturellement un excès d'acide tartrique, on peut le faire passer à l'état de bitartrate, très peu soluble, par l'addition d'un peu de tartrate de potasse neutre; mais lorsque les vins tournent à l'acescence, il est difficile de les guérir de cette maladie.

Les vins rouges, surtout ceux de Bourgogne, tournent assez souvent à l'amer lorsqu'ils vieillissent. Cette maladie disparaît quelquefois par l'addition d'un peu d'alcool, mais plus souvent encore en ajoutant dans le vin devenu amer du vin nouveau de la même qualité. Dans tous les cas, il est nécessaire, après ces additions, de laisser les vins dans un repos complet pendant plusieurs mois.

Enfin, les vins se couvrent quelquefois d'une espèce de champignon blanc très divisé qu'on appelle *fleurs*. On pense que cette maladie résulte d'une élévation de température du liquide, et qu'on peut en arrêter les effets en refroidissant les vins. Les fleurs se montrent surtout dans les tonneaux ou dans les bouteilles mal bouchés, et sont dues par conséquent à l'action de l'air sur les vins. Du reste, pour se débarrasser des fleurs, il suffit de remplir complétement le tonneau; les fleurs viennent à la surface, et au moyen d'un coup de genou donné au fût, on les fait disparaître: elles reparaissent rarement lorsqu'on remplit les conditions de houillage et de bondonnage que nous avons recommandées.

Dans les années froides et pluvieuses, où le sucre ne se développe pas dans le raisin en proportion suffisante pour donner aux vins de la qualité, on ajoute au moût, au moment de la fermentation, une certaine quantité de sucre.

Dans la basse Bourgogne, on emploie ordinairement du sucre de

canne; dans les localités voisines des fabriques de glucose, c'est cette matière sucrée qu'on préfère.

On peut dire avec M. Gay-Lussac, qu'en moyenne, le vin est un liquide composé en poids de 8 à 10 parties d'alcool, de 85 à 90 d'eau, de 2 à 5 d'un résidu formé de matière colorante et extractive, de tartre et autres sels à base d'alumine, de chaux, etc.; de ferment, et quelquefois de sucre qui n'a pas été détruit par la fermentation.

L'alcool est le principe essentiel du vin; sa proportion varie, en général, de 5 à 17 centièmes en volumes, suivant le climat, le sol, la culture, et surtout la température au moment de la maturité du raisin.

Les vins du Midi sont plus spiritueux que ceux du Nord, et dans la même localité ils diffèrent d'une année à l'autre.

Nous donnerons un tableau tiré principalement des analyses de M. Gay-Lussac, et qui représente la quantité d'alcool en volumes contenue dans les principaux vins.

Tableau de la quantité d'alcool contenue dans quelques vins et boissons spiritueuses.

Vins.	Alcool p. 100.	Vins.	Alcool p. 100.
Bagnouls	17,0	Château-Destournel	9,0
Grenache	16,0	Brannes-Mouton	9,0
Jurançon blanc	15,2	Léoville	9,1
Jurançon rouge	13,7	Grand-Larose-Kirwan	9,8
Saint-Georges	15,0	Cantenac	9,2
Malaga	15,1	Giscours	9,1
Madère très vieux	16,0	Lalagune	9,3
Chypre	15,1	Therme-Cantenac	9,1
Vins de *poids* du Midi	13,0	Tronquoy-Lalande	9,9
Vins communs du Midi	9,8	Saint-Estèphe	9,7
Vauvert	13,3	Phelan	9,2
Frontignan	11,8	Tokai	9,1
Ermitage rouge	11,3	Bons vins de Bourgogne (Volnay)	11,0
Côte-Rotie	11,3	Champagne	11,6
Sauterne blanc	15,0	Mâcon	10,0
Bomme blanc	12,2	Vins du Cher	8,7
Saint-Pierre-du-Mont	11,5	Angers (coteaux)	12,9
Barzac blanc, 1er cru	14,7	Saumur	9,9
— 2e cru	12,6	Vins de l'Ouest	10,0
— 3e cru	12,1	Vins blancs de la Vendée	8,8
Poudensac blanc, 1er cru	13,7	Wachenheim (Rhin)	11,9
— 2e cru	13,0	Forst	11,5
— 3e cru	12,1	Sherwiller (Bas-Rhin)	11,0
Château-Laffitte	8,7	Westhoffen	10,0
Château-Margaux	8,7	Molsheim	9,2
Château-Latour	9,7	Rosheim	8,6
Château-Haut-Brion	9,0	Barr	6,9

Vins.	Alcool p. 100.	Vins.	Alcool p. 100.
Ergersheim.	6,0	Poiré.	6,7
Châtillon, près Paris.	7,5	Ale de Burton	8,2
Verrières, à 4 lieues de Paris. . .	6,2	Ale d'Édimbourg.	5,7
Vin au détail à Paris.	8,8	Porter de Londres	3,9
Vin de la Société œnophile	9,3	Bière vieille de Strasbourg. . . .	3,9
Id. en bouteille.	10.5	Bière nouvelle	3,0
Vins de lies pressées, Paris. . . .	7,6	Bière rouge de Lille	2,9
Cidre le plus spiritueux.	9,1	Bière blanche de Lille.	2,9
Cidre le moins spiritueux.	4,8	Bière de Paris	1,9

ANALYSE DES VINS.

Personne n'ignore que les vins sont malheureusement soumis à des falsifications fréquentes. On déguise souvent leur verdeur en saturant le bitartrate de potasse qu'ils contiennent par des carbonates de chaux, de soude ou de potasse.

Autrefois on les adoucissait, dit-on, avec de la litharge; cette falsification dangereuse se constatait avec facilité en brûlant le vin avec du nitre et en reprenant le résidu par l'acide azotique, qui dissolvait l'oxide de plomb.

Le sous-acétate de plomb peut, dans quelques cas assez rares, servir à déceler des colorations artificielles. Un vin naturel précipite par ce réactif en gris verdâtre; quand le vin est coloré par du bois de campêche, il précipite en bleuâtre, et en bleu indigo quand il a été coloré par du bois de Brésil.

Il est souvent utile de soumettre un vin à l'analyse. Il faut, dans ce cas, déterminer non seulement la qualité du vin, mais encore sa richesse alcoolique.

La première question ne peut se résoudre que par la dégustation, la seconde est au contraire toute chimique.

On ne peut déterminer la richesse alcoolique d'un vin en prenant sa densité, puisque le vin est un mélange d'eau et d'alcool qui tient en dissolution différentes substances solubles. Il faut nécessairement extraire l'alcool par distillation. On introduit dans un petit appareil distillatoire en cuivre, ou simplement dans une cornue de verre, un volume bien connu de vin, soit 90 centimètres cubes. On adapte à la cornue un tube réfrigérant ou un ballon qu'on a soin de tenir plongé dans de l'eau froide; on soumet le liquide à une chaleur ménagée, et lorsqu'on juge que la liqueur distillée est égale au tiers à peu près du volume du vin soumis à l'expérience, on arrête la distillation; on ajoute à l'alcool une quantité d'eau telle que le mélange occupe exactement le même volume que le vin, c'est-à-dire 90 centimètres cubes. L'alcoomètre centésimal ayant été gradué à 15°, c'est à cette température que le vin et

le liquide distillé, mêlé avec de l'eau, doivent être mesurés ; sinon il faudrait tenir compte de la température et chercher dans les tables quelles sont les corrections à effectuer. L'aréomètre, plongé dans le liquide, fait connaître directement la richesse alcoolique du vin en expression de volumes. S'il marque, par exemple, 10°, cela veut dire qu'il y a dans 100 litres de vin essayé 10 litres d'alcool absolu. Lorsque les vins ou les autres liquides spiritueux que l'on soumet à la distillation sont très pauvres en alcool, il vaut mieux ne pas étendre d'eau le produit de leur distillation et en prendre immédiatement le degré alcoométrique. Ainsi, en supposant, comme dans l'exemple précédent, qu'on ait opéré sur 90 centimètres cubes de vin et retiré par la distillation 30 centimètres cubes de liquide, si ce liquide marque 24° à l'alcoomètre, c'est que le vin contient $\frac{24}{3} = 8$ pour 100 de son volume d'alcool absolu ; car il est évident que le nombre 24 est trois fois trop fort, le volume du liquide distillé étant trois fois moins grand que celui du vin.

L'opération qui consiste à déterminer la richesse alcoolique d'un vin, telle que nous venons de l'indiquer, n'exige pas plus de vingt-cinq à trente minutes : elle comporte un degré d'exactitude suffisant. Lorsqu'un liquide est riche en alcool, il faut en enlever plus d'un tiers par la distillation pour être certain qu'il ne restera pas d'alcool dans le résidu. On peut, lorsque ce cas se présente, étendre le liquide à essayer d'une quantité connue d'eau dont on tient compte.

Lorsqu'une liqueur alcoolique n'est mêlée ni avec du sucre ni avec aucune autre matière qui en altère le degré alcoométrique, il suffit d'y plonger l'alcoomètre centésimal pour connaître combien elle renferme d'alcool ; mais quand une liqueur laisse un résidu par l'évaporation, la mesure de son degré alcoométrique, déterminée directement, est toujours fautive. Il faut alors de toute nécessité soumettre une telle liqueur à la distillation ou recourir à un autre mode d'essai.

On emploie depuis quelque temps, pour analyser les vins, un instrument appelé *ébullioscope*, qui indique en quelques minutes les quantités d'alcool contenues dans un vin ou dans tout autre liquide spiritueux.

L'ébullioscope est fondé sur ce fait, que la température de l'ébullition d'un liquide spiritueux n'est que peu changée par une quantité de matière soluble qui altère assez la densité de ce liquide pour que les aréomètres ne puissent plus servir directement à en faire connaître la richesse.

Cet instrument n'est autre chose qu'un thermomètre à mercure, dont les divisions diminuent de longueur, depuis la température de 100° jusqu'à celle de 85°.

Pour tracer l'échelle, on prépare des mélanges d'eau et d'alcool dans le rapport de 95 à 5, de 90 à 10, et ainsi de suite jusqu'au rapport de 40 à 60. On marque 0 sur l'échelle pour le point correspondant à l'ébulli-

tion de l'eau pure, 5 pour le point correspondant au mélange contenant 5 parties d'alcool, et ainsi successivement.

Comme l'ébullition varie avec la pression, avant de faire l'expérience on doit régler l'instrument. Aussi l'échelle de l'appareil est mobile, et disposée, par le moyen d'une vis de rappel, de manière que le zéro corresponde à l'extrémité de la colonne de mercure pour l'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique, au moment de l'expérience : on se dispense ainsi des tables de correction.

Quand le vin entre en ébullition, le thermomètre reste stationnaire pendant environ une minute; c'est à cet instant qu'il faut lire le degré thermométrique : si le thermomètre marque 12°, c'est qu'il y a 12 pour 100 d'alcool absolu dans le vin soumis à l'essai.

On trouve depuis quelque temps, dans le commerce, deux ébullioscopes : l'ébullioscope à cadran de M. Brossard-Vidal, et celui à tige droite de M. Conaty. M. Lerebours a apporté dans la confection de ce dernier instrument des perfectionnements qui en ont rendu l'usage très commode, sans nuire à l'exactitude des résultats.

Des expériences comparatives faites par plusieurs chimistes ont démontré que les modes d'analyse que nous venons d'indiquer donnent des nombres qui se confondent, pour ainsi dire.

En 1830, M. Tabarié avait fait connaître un instrument qu'il appelait *œnomètre*, pour déterminer la quantité d'alcool contenue dans le vin et dans tout autre liquide spiritueux.

M. Tabarié soumettait le vin à l'ébullition dans un vase découvert, et laissait perdre l'alcool dans l'atmosphère. Il en appréciait la quantité par la différence de densité entre le vin et le résidu de la distillation, après avoir remplacé exactement par de l'eau le volume du liquide évaporé.

Le procédé de M. Tabarié, par son extrême simplicité, mériterait un examen nouveau et approfondi; car, s'il donnait des résultats suffisamment exacts, il serait préférable, sous certains rapports, aux procédés que nous avons indiqués précédemment.

CIDRE ET POIRÉ.

Ces boissons proviennent des sucs de pomme ou de poire fermentés.

Les pommes destinées à la préparation du cidre peuvent être classées en trois groupes : les pommes à cidre précoces, qui mûrissent au commencement d'août en Normandie; les pommes à cidre de deuxième saison, qui mûrissent vers la fin de septembre; enfin, les pommes de la troisième saison, qui mûrissent à la fin d'octobre.

Les meilleures pommes à cidre sont amères et désagréables. On les récolte en octobre et en novembre, elles ne sont employées dans la préparation du cidre qu'après un mois de récolte : ce temps paraît nécessaire

pour achever la maturation des pommes ; car, pour faire de bon cidre, il faut employer les pommes bien mûres.

On les réduit alors en une espèce de pâte, au moyen de cylindres cannelés ou d'une roue en bois agissant dans une auge en pierre qui contient les pommes.

On les soumet ensuite au pressurage, dont les moyens varient suivant les localités. Un seul pressurage est toujours insuffisant ; on est obligé d'en faire un second, en ajoutant au marc une certaine quantité d'eau.

La liqueur est alors transportée dans des tonneaux, où elle ne tarde pas à entrer en fermentation : on recouvre la bonde du tonneau d'un linge mouillé, à travers lequel se dégagent l'acide carbonique et l'écume.

En Normandie, où le cidre est en quelque sorte la seule boisson du pays, et où l'on cherche à lui donner de la qualité, on procède à un soutirage dans des tonneaux de 7 à 800 litres, où se termine la fermentation. C'est à ces tonneaux qu'*on tire* pour la consommation journalière.

Cette manière de consommer et de débiter le cidre est certainement vicieuse. On y remédierait en substituant à ces grands tonneaux des tonneaux de moindre dimension, qui ne resteraient pas si longtemps en vidange ; le cidre ne serait pas soumis à un si long contact de l'air, et il ne contracterait pas cette saveur acide difficile à supporter, surtout lorsque le tonneau tire à sa fin.

Lorsqu'on veut conserver le cidre doux et mousseux, même lorsqu'il a été obtenu avec de l'eau, on arrête la fermentation en le recevant dans un tonneau soufré ; après quelques jours de repos, on met le cidre dans des bouteilles qui doivent être ficelées soigneusement.

Le poiré s'obtient par le même procédé que le cidre. Les poires, contenant plus de sucre que les pommes, donnent une liqueur plus alcoolique que le cidre. Le poiré s'éclaircit mieux que le cidre ; et comme il est moins coloré, il sert plus souvent à la falsification des vins blancs.

Dans les années d'abondance, comme en 1847, il était si difficile de se procurer des tonneaux et de conserver le cidre, qu'on a dû dessécher les pommes : en leur rendant ensuite l'eau qu'elles avaient perdue par la dessiccation, on obtenait un cidre de bonne qualité. On a essayé, en 1847, de faire servir les pommes à la nourriture des animaux : cet essai a réussi lorsqu'on alliait les pommes avec d'autres aliments, et surtout lorsque les pommes étaient privées d'une partie de leur suc par le pressurage.

BIÈRE.

La bière est un liquide fermenté qui contient, en moyenne 2 à 4 centièmes d'alcool, des proportions très variables d'acide carbonique, 90 à 95 centièmes de son poids d'eau, de petites quantités de sucre, de dextrine et diverses matières extractives, amères et aromatiques, de l'acide

lactique et des traces de sels inorganiques. Les bières anglaises les plus fortes contiennent 8 pour 100 d'alcool; la bière des cafés de Paris en renferme 1 1/2 à 3 pour 100.

L'usage de la bière remonte aux époques les plus éloignées. L'Angleterre, l'Allemagne, la Belgique, en consomment d'énormes quantités. A Londres, la consommation annuelle s'élève à près de 300 millions de litres; à Paris, elle n'est que de 14 millions de litres. La bière bien fermentée est une boisson saine et nourrissante.

La fabrication de la bière emploie deux matières premières : les cônes de houblon (*humulus lupulus*) et l'orge.

Les cônes de houblon contiennent à leur base une poussière jaune granulée, aromatique, appelée *lupuline* qui, d'après MM. Payen et Chevallier, existe dans le rapport de 8 à 18 pour 100. Cette lupuline contient cinq substances qui sont :

Huile volatile,
Résine,
Matière azotée,
Substance amère,
Substance gommeuse.

Les cônes renferment 2 pour 100 d'huile volatile; c'est cette huile et probablement la résine qui communiquent à la bière une odeur aromatique agréable; la substance amère contribue à sa conservation.

Dans la récolte, la dessiccation et l'expédition du houblon, on prend toute espèce de précaution pour conserver les éléments de sa composition, et surtout l'huile essentielle très volatile qu'elle contient.

Toutes les céréales peuvent être employées à la préparation de la bière; mais on donne la préférence à l'orge (*hordeum vulgare*).

Le développement de la diastase et sa réaction pour produire le glucose ne peuvent avoir lieu que par la germination du grain, et celle-ci ne se manifeste que lorsque le grain a un certain degré d'humidité. A cet effet, l'orge est versée dans de grandes cuves où elle reçoit de l'eau dont elle doit être totalement recouverte; lorsqu'elle est suffisamment humectée et remuée, on l'abandonne pendant quelque temps au repos pour laisser surnager les grains avariés qui doivent être enlevés.

Cette immersion de l'orge dure jusqu'au moment où le grain pressé entre les doigts s'écrase en formant une espèce de pâte. Alors on donne issue à l'eau de lavage, on lave le grain, on le laisse égoutter et on le fait sortir de la cuve pour le faire tomber sur le sol carrelé d'une pièce appelée *germoir*, qui est placée assez souvent dans une cave, mais toujours de manière à ce qu'elle n'éprouve que de très légères variations de température.

L'orge est laissée en tas de 35 à 40 centimètres jusqu'au moment où la germination commence à se développer. A mesure que la germination

avance, on diminue l'épaisseur du tas et on le remue assez fréquemment pour établir une uniformité de germination ; lorsqu'elle arrive à son terme, le tas ne doit plus avoir que 10 à 15 centimètres d'épaisseur.

Le point blanc qui apparaît sur le grain qui commence à germer est la radicule, qui se bifurque bientôt en se développant.

Ces bifurcations se recourbent sur elles-mêmes et forment ce que les ouvriers appellent des *pattes d'araignée ;* ce signe indique le moment où la germination doit être arrêtée.

Du même point d'où est partie la radicule, mais quelque temps après, apparaît la tigelle, qui se dirige dans un sens opposé ; lorsqu'elle est arrivée aux deux tiers de la longueur du grain, on doit empêcher un plus grand développement, car à ce moment il s'est produit assez de diastase pour saccharifier l'amidon.

Il faut alors remuer pendant quelque temps le tas pour lui faire perdre la température qui pourrait favoriser la continuation du développement de la tigelle. L'orge est ensuite portée dans un grenier aéré où elle perd son excès d'humidité au point de ne plus humecter la main. C'est alors qu'il faut lui enlever toute faculté germinatrice en la soumettant à une température élevée.

Dans l'opération que nous venons de décrire (le maltage), il se forme beaucoup d'acide carbonique aux dépens de l'oxigène de l'air, au point qu'il serait dangereux d'entrer dans le germoir sans quelque précaution.

Il est important, pour le succès de la germination, d'opérer autant que possible à une température égale. Aussi c'est en *mars* et à l'automne qu'on procède à la préparation du *malt*.

L'orge, bien essorée, est exposée sur un appareil appelé *touraille*, où elle est exposée à une température suffisante pour être complétement desséchée et rendue cassante sous la dent, sans avoir rien perdu de sa blancheur intérieure. Cet appareil de dessiccation est une pyramide quadrangulaire tronquée, renversée, dont les côtés ont de 4 à 7 mètres. Sur le sommet de cette pyramide, on a placé une toile métallique à mailles assez serrées pour ne pas donner passage à l'orge. A la partie tronquée de la pyramide se trouve un fourneau surmonté d'une voûte percée de carneaux destinés à porter jusqu'à la toile la chaleur produite par le fourneau alimenté par du coke, du charbon de bois, de la houille de Fresne ou du bois donnant peu de fumée.

La température doit être ménagée, surtout dans le commencement de l'opération, où l'amidon de l'orge mouillée pourrait se convertir en empois. Le grain doit être assez fréquemment remué pour obtenir une dessiccation égale ; la température, graduellement augmentée, ne doit jamais atteindre 100°, car alors la diastase serait décomposée.

Au reste, la chaleur employée à la dessiccation du malt ne doit pas

dépasser 30 à 40°, si l'on veut l'employer pour obtenir de la bière blanche, et 80° pour la bière jaune ambrée dont on fait le plus fréquemment usage en France.

Le malt, convenablement desséché, est soumis à un criblage destiné à séparer les germes qui, en raison d'une substance azotée qu'ils contiennent, sont employés avec succès comme engrais. Ce malt, par la germination, a contracté une saveur sucrée et une odeur assez agréable. Dans cet état, si toute la diastase a été bien développée, il doit, à l'exception de la pellicule, se dissoudre dans l'eau à la température de 70°.

Il est bien rare qu'en fabrique on arrive à un pareil résultat, si l'on en juge par le résidu appelé *drèche*, encore assez considérable, qui reste lorsqu'on a épuisé le malt de toute la matière sucrée qu'il contient.

Le malt ainsi desséché, ne tarde pas à reprendre un peu d'eau hygrométrique; c'est alors qu'il est porté au moulin pour être plutôt concassé que réduit en farine, car on craindrait que, dans ce dernier état, il n'offrît des difficultés au brassage.

Le malt divisé est porté dans une cuve, dite *cuve matière*, munie d'un faux fond percé de trous coniques pour prévenir l'engorgement. Il y reçoit trois immersions successives et distancées dans l'eau; l'une à 70°, l'autre à 80°, et la derniere à 90°.

A chaque immersion, le malt est mélangé vivement avec l'eau au moyen de râbles en bois. C'est à cette opération qu'on a donné le nom de *brassage*.

L'eau de la première immersion, bien qu'à 70°, ne tarde pas à descendre par le brassage à 60°. Cette température est suffisante pour que l'eau pénètre le malt et le fasse gonfler, pour dissoudre le sucre produit par la germination, hydrater l'amidon et le disposer à subir l'action de la diastase. On favorise cette action, après la première immersion, en abandonnant la cuve à elle-même pendant une demi-heure; puis on pratique la seconde immersion à 90°, qui est bientôt ramenée à 70° par le fort brassage que subit le mélange. C'est à cette température que la diastase achève de convertir l'amidon en sucre et en dextrine.

La cuve alors est recouverte, et, après un repos de trois heures, on ouvre la cannelle placée au-dessous du faux fond, et la liqueur claire est dirigée, au moyen de pompes, dans des chaudières de *cuite* pour y être évaporée. Le malt subit ensuite une troisième immersion à 90°, un brassage et un repos; après quoi, la liqueur saturée est réunie avec celle déjà en évaporation.

Le malt est encore immergé dans l'eau bouillante; mais cette dernière infusion est destinée à la fabrication d'une bière légère (petite bière) ou à épuiser de nouveau malt.

La quantité d'eau employée pour les infusions dépend de la force de

la bière qu'on veut obtenir. Cependant, d'après M. Dumas, dans les brasseries de Londres, on emploie généralement 81 hectolitres d'eau pour 38 hectolitres de malt, et 27 hectolitres d'eau pour obtenir l'infusion destinée à la petite bière.

La liqueur des trois premières immersions réunie dans la chaudière de cuite est portée à l'ébullition. C'est alors qu'on ajoute le houblon dans le rapport de 300, 600 et 1,000 gram. par hectolitre de malt, suivant la qualité de la bière. La liqueur, amenée à un point de concentration qui varie avec l'espèce de bière que le fabricant veut obtenir, prend le nom de *moût ;* sa température est beaucoup trop élevée pour subir la fermentation, il faut donc l'abaisser par le refroidissement.

En sortant de la chaudière, le moût est dirigé dans une cuve rectangulaire, nommée *bac à repos*, où il laisse déposer par un repos de trois heures le houblon et les autres substances étrangères qu'il pourrait contenir. De là, on le fait écouler dans un autre bac de 15 centimètres de hauteur où on le maintient en couche très mince pour qu'il subisse le plus promptement possible l'action du courant d'air froid qui doit le ramener à 15 ou 18°.

Cette opération trop lente expose le moût sur de grandes surfaces à l'action de l'air ; elle favorise la fermentation acide et toutes les altérations qu'on a tant à craindre dans les brasseries. L'emploi des réfrigérants qui agissent par circulation d'eau et vaporisation commence à se généraliser. Ces appareils sont composés de conduits concentriques ou doubles, dans lesquels l'eau froide circule en sens inverse du liquide chaud, de manière à donner lieu à un échange de température méthodique.

C'est alors qu'on fait écouler le moût du bac dans la cuve *guilloire*, où il doit subir la fermentation alcoolique au moyen d'une addition de levure qui varie pour la petite bière de 0,0018 à 0,0025, suivant la température de la saison, et, pour la bière double, de 0,0020 à 0,0035.

Le moût ne tarde pas à subir une fermentation qui se manifeste par une écume blanche dont toute la cuve est recouverte. Cette mousse acquiert peu à peu par son contact avec l'air une couleur brune qui nécessite le *soutirage* de la liqueur dans des tonneaux où la fermentation doit se continuer et se terminer.

La fermentation est assez tumultueuse pour qu'il soit nécessaire de ne pas remplir le tonneau et de l'incliner, afin que le liquide qui s'échappe avec l'excès de levure puisse se rendre dans un conduit placé sous les tonneaux destinés à le recueillir.

Lorsque l'action est terminée, on relève le tonneau, on le remplit et la bière peut être livrée à la consommation. Il ne reste plus qu'à la clarifier avec de la colle de poisson et à la mettre en bouteilles.

Dans certaines brasseries, où l'on tient à obtenir une petite bière de bonne

qualité, on n'épuise pas, pour la bière forte, autant le malt que nous l'avons indiqué, et l'on ajoute au moût une certaine quantité de glucose; on en ajoute même dans la petite bière pour qu'elle puisse se conserver plus longtemps en devenant plus alcoolique. Le glucose préparé avec l'amidon et l'acide sulfurique contient une matière amère qui permet de diminuer la proportion de houblon ordinairement employée dans la fabrication de la bière.

ESPRIT DE BOIS. $C^2H^4O^2$.

On retire de la distillation du bois un liquide qui a été découvert en 1812 par Ph. Taylor, et étudié pendant longtemps sous le nom d'*éther pyroligneux* ou d'*esprit pyroxilique*. MM. Dumas et Péligot ont soumis l'esprit de bois à un examen complet; c'est seulement depuis leurs travaux qu'on connait la véritable nature de l'esprit de bois et qu'on a pu le comparer à l'alcool. Nous emprunterons à ces chimistes la plupart des détails que nous allons donner sur l'esprit de bois.

Lorsqu'on soumet le bois à la distillation, on obtient deux espèces de liquides, l'un goudronneux, et l'autre formé par de l'eau qui tient surtout en dissolution de l'acide acétique, de l'acétone et de l'esprit de bois.

Si l'on sépare la partie aqueuse et qu'on la soumette à la distillation au bain-marie, on obtient de l'esprit de bois qui n'est pas encore pur : on le traite alors par la chaux, pour le débarrasser de l'eau et de l'acide qu'il contient. Mais il est toujours difficile de séparer l'esprit de bois de l'acétone; on y arrive cependant en mélangeant l'esprit de bois impur avec du chlorure de calcium. L'esprit de bois contracte avec le chlorure de calcium une combinaison qui résiste à la température à laquelle l'acétone peut se volatiliser. On mélange donc l'esprit de bois avec le chlorure de calcium. On distille jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de produit volatil; on traite la combinaison du chlorure et de l'esprit de bois par l'eau, qui la décompose, et en distillant de nouveau, on obtient l'esprit de bois, qui, pour être amené à l'état de pureté absolu, doit être distillé et rectifié sur de la chaux.

Le bois donne par sa distillation de l'esprit de bois et de l'acide acétique qui se trouvent à peu près dans le rapport de 1 partie d'esprit de bois contre 20 d'acide acétique.

L'esprit de bois pur a pour formule $C^2H^4O^2$. Il est liquide, très fluide, incolore, d'une odeur alcoolique, d'une saveur brûlante; à l'état pur, il est neutre aux réactifs colorés; il est très inflammable. Sa densité à 20° est de 0,798, et de 0,82074, suivant J. Pierre. Elle ne diffère que peu de celle de l'alcool. L'esprit de bois est soluble en toute pro-

portion dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il bout à 65°,5. La densité de sa vapeur est de 1,620; sa formule représente 4 volumes de vapeur. Sous ce rapport, il ressemble, comme on le voit, à l'alcool. On a fait sur la constitution de l'esprit de bois des hypothèses qui rappellent celles dont nous avons parlé en traitant de l'alcool.

MM. Dumas et Péligot considèrent l'esprit de bois comme un bihydrate de méthylène. Ils donnent le nom de *méthylène* au carbure d'hydrogène qui aurait pour formule C^2H^2, et représentent par conséquent l'esprit de bois par la formule C^2H^2,H^2O^2. C'est cette hypothèse qui leur a servi de base pour la nomenclature de tous les composés d'esprit de bois qu'ils ont découverts.

D'autres chimistes ont considéré l'esprit de bois comme un hydrate d'oxide de méthyle. Le méthyle, radical hypothétique, aurait pour formule C^2H^3. Dans cette théorie, l'esprit de bois aurait la formule suivante: C^2H^3O,HO.

Lorsqu'on met l'esprit de bois en contact avec du noir de platine, il se fait une oxidation rapide, et l'esprit de bois se transforme en acide formique : $C^2H^4O^2 + O^4 = C^2HO^3 + 3(HO)$. On se rappelle que l'alcool dans les mêmes circonstances produit de l'acide acétique : $C^4H^6O^2 + O^4 = C^4H^3O^3 + 3(HO)$.

Le chlore attaque lentement l'esprit de bois et donne des produits chlorés peu connus qui correspondent probablement au chloral.

Le chlorure de chaux transforme l'esprit de bois en un composé chloré fort intéressant, qui a été nommé *chloroforme :* C^2HCl^3.

L'esprit de bois se combine à la baryte avec dégagement de chaleur, et donne un corps cristallin qui a pour formule $BaO,C^2H^4O^2$.

La combinaison du chlorure de calcium avec l'esprit de bois a été analysée par M. Kane. Elle est représentée par $(C^2H^4O^2)^2,CaCl$. Cette combinaison cristallise en tables hexagonales ; elle est décomposée par l'eau. C'est elle qui sert de base à la purification de l'esprit de bois. Le potassium attaque l'esprit de bois, dégage de l'hydrogène et forme un composé qui a pour formule KO,C^2H^3O.

D'après M. Kuhlmann, l'esprit de bois se combine au bichlorure d'étain, aux perchlorures de fer et d'antimoine. Les fluorures de bore et de silicium sont absorbés immédiatement par l'esprit de bois.

Les alcalis peuvent, sous l'influence d'une température élevée, déterminer l'oxidation de l'esprit de bois. Dans ce cas, l'eau est décomposée et l'hydrogène se dégage. L'esprit de bois se transforme d'abord sous l'influence de l'eau et de l'hydrate alcalin, en formiate de potasse : $C^2H^4O^2 + KO,HO = KO,C^2HO^3 + H^4$.

Si l'on chauffe le formiate de potasse avec un excès d'alcali, il se dégage de l'hydrogène et de l'eau, et le formiate se transforme en oxalate : $C^2HO^3,HO,KO = KO,C^2O^3 + HO + H$.

Si enfin on fait intervenir une température plus élevée, l'oxalate dégage de l'hydrogène et se transforme en carbonate : $KO,C^2O^3 + KO,HO + HO = 2(KO,CO^2) + HO + H$.

On comprend, d'après ces formules, que l'esprit de bois en passant sur de la potasse chauffée au rouge donne naissance à des mélanges de formiate, d'oxalate et de carbonate de potasse.

L'esprit de bois dissout avec facilité les résines et est employé dans la fabrication des vernis. On doit en outre le considérer comme un nouveau dissolvant qui peut être utilisé dans l'analyse immédiate.

MÉTHYLAL. $C^6H^8O^4$.

Ce corps se produit en distillant de l'esprit de bois avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxide de manganèse (MM. R. Kane et Malaguti).

Le methylal est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'esprit de bois : il bout à 42°. Sa densité est de 1,8551. Une solution alcoolique de potasse le transforme en formiate. Le chlore le change en sesquichlorure de carbone C^4Cl^6. On peut considérer le methylal comme formé de 3 équivalents d'éther méthylique : 1 équivalent d'éther aurait échangé 1 équivalent d'hydrogène contre 1 équivalent d'oxigène. On peut aussi l'assimiler à l'acétal et le regarder comme formé de 2 équivalents d'éther méthylique et de 1 équivalent d'aldéhyde méthylique.

ACTION DES ACIDES SUR L'ESPRIT DE BOIS.

L'esprit de bois, semblable à l'alcool, peut, lorsqu'on le traite par les acides, donner naissance à quatre classes de composés différents :

1° Il forme d'abord l'*éther de l'esprit de bois* qui a pour formule C^2H^3O et qu'on appelle souvent *éther méthylique*. Cet éther correspond à l'éther sulfurique C^4H^5O.

2° Les acides, en agissant sur l'esprit de bois, peuvent produire des *acides méthyliques* qui correspondent aux acides viniques; l'un de ces acides (l'acide sulfométhylique) que nous prendrons pour exemple, a pour formule $C^2H^3O,(SO^3)^2,HO$, et correspond par conséquent à l'acide sulfovinique $C^4H^5O,(SO^3)^2,HO$.

3° Les hydracides forment, avec l'esprit de bois, une série d'éthers dans lesquels l'équivalent d'oxigène de l'éther méthylique est remplacé par 1 équivalent de métalloïde; ainsi l'éther chlorhydrique du méthylène qui a pour formule C^2H^3Cl et correspond à l'éther chlorhydrique de l'alcool C^4H^5Cl.

4° Enfin, la quatrième classe comprend tous les éthers formés par la combinaison des oxacides et des acides organiques avec l'éther méthylique

C^2H^3O. Ces éthers peuvent être représentés par la formule C^2H^3O,A, et correspondent aux éthers neutres de l'alcool qui ont pour composition C^4H^5O,A.

ÉTHER MÉTHYLIQUE. C^2H^3O.

Ce corps est nommé indifféremment *monohydrate de méthylène*, *oxide de méthyle*, *éther méthylique*, *éther de l'esprit de bois*. Il se prépare en distillant un mélange de volumes égaux d'acide sulfurique et d'esprit de bois. On obtient ainsi un gaz qui est toujours mélangé d'acide carbonique et d'acide sulfureux ; on le purifie en le traitant par la potasse.

Cet éther est incolore, d'une odeur éthérée et agréable ; il est très inflammable et brûle avec une flamme éclairante ; il ne se liquéfie pas à la température de — 19° ; l'eau en dissout environ 37 fois son volume. Il est très soluble dans l'alcool et l'acide sulfurique concentré. M. Regnault a démontré que cet éther peut se combiner directement avec l'acide sulfurique pour former l'éther de l'esprit de bois qui a pour formule $C^2H^3O.SO^3$. C'est le premier exemple bien constaté de la production d'un éther composé en unissant directement un acide à l'éther. La densité de vapeur de l'éther de l'esprit de bois est de 1,605 ; sa formule ne représente que 2 volumes. Nous rappellerons ici que l'éther présentait la même condensation ; C^4H^5O correspond en effet à 2 volumes de vapeur. Il est à remarquer en outre, que l'éther du méthylène présente la même densité et la même composition que la vapeur alcoolique ; car C^2H^3O correspond à 2 volumes de vapeur d'éther méthylique, tandis que $C^4H^6O^2$ représente 4 volumes de vapeur d'alcool ; seulement la molécule de l'alcool est deux fois plus forte que celle de l'éther méthylique.

L'éther méthylique se transforme sous l'influence du chlore en un premier corps très fluide qui répand à l'air des fumées acides, qui est volatil sans décomposition. Sa densité est de 1,315. Il entre en ébullition à 105° ; sa formule est C^2H^3ClO : on lui a donné le nom d'*éther méthylique monochloruré*. Sa densité de vapeur est de 4,047 ; sa molécule représente 2 volumes de vapeur, comme celle de l'éther méthylique.

Ce premier corps, soumis à l'action du chlore, se transforme en *éther méthylique bichloruré* C^2HCl^2O.

La densité de ce corps, à 20°, est de 1,606. Il bout à 30° ; sa densité de vapeur est de 6,367 ; sa formule représente également 2 volumes.

On pourrait comparer l'éther méthylique bichloruré à de l'acide formique anhydre C^2HO^3, dont 2 équivalents d'oxigène seraient remplacés par 2 équivalents de chlore.

Enfin, en soumettant l'éther méthylique bichloruré à l'action d'un excès de chlore, et en faisant intervenir la radiation solaire, on enlève tout l'hydrogène, et l'on obtient l'*éther méthylique perchloré*, qui a pour for-

mule C^2Cl^3O. Ce corps est liquide, très volatil. Sa densité est de 1,594. Il bout vers 100° ; sa densité de vapeur est de 4,670. Il est à remarquer que la molécule de ce composé diffère de celle des corps précédents en ce que sa formule représente 4 volumes.

ACIDE SULFOMÉTHYLIQUE. $C^2H^3O,(SO^3)^2,HO$.

Pour préparer cet acide, on porte à l'ébullition un mélange de parties égales d'acide sulfurique et d'esprit de bois; on sature la liqueur par du carbonate de baryte, et l'on fait cristalliser le sulfométhylate de baryte. Ce sel, traité par l'acide sulfurique, donne l'acide sulfométhylique.

Cet acide est liquide, sirupeux, incolore; il peut cristalliser en aiguilles fines; il se décompose par l'ébullition en esprit de bois et en acide sulfurique; il forme, avec les bases, des sels solubles et cristallisables, qui sont représentés d'une manière générale par $MO,C^2HO^3(SO^3)^2$.

Nous ajouterons ici la liste des principaux acides méthyliques :

1° Acide carbométhylique. . . . . . . $C^2H^3O,(CO^2)^2,HO$ (Dumas et Péligot) ;
2° Acide méthyloxanthique . . . . . . $C^2H^3O,(CS^2)^2,HO$ (Dumas et Péligot);
3° Acide tartrométhylique. . . . . . . $C^2H^3O,C^8H^4O^{10},HO$ (Guérin Varry) ;
4° Acide paratartrométhylique. . . . . $C^2H^3O,C^8H^4O^{10},HO$ (Guérin Varry) ;
5° Acide sulfoxiphosphométhylique . . C^2H^3O,PS^2O^3,HO (Cloëz).

ÉTHERS A HYDRACIDES.

FLUORHYDRATE DE MÉTHYLÈNE. C^2H^3Fl.

On obtient cet éther en distillant du sulfate de méthylène avec du fluorure de potassium. L'éther fluorhydrique de l'esprit de bois ou fluorhydrate de méthylène est gazeux à la température ordinaire. Sa densité est de 1,086. Il est incolore et inflammable; il brûle avec une flamme bleue; l'eau en dissout une fois et demie son volume. Il a pour formule C^2H^3Fl.

CHLORHYDRATE DE MÉTHYLÈNE. C^2H^3Cl.

On nomme quelquefois cet éther *chlorure de méthyle;* on le prépare en distillant du sulfate de méthylène avec du sel marin. Comme il est mélangé à de l'acide sulfureux, on peut le recueillir sur l'eau, qui n'en dissout que de petites quantités, et qui le débarrasse de l'acide sulfureux.

Le chlorhydrate de méthylène est gazeux à la température ordinaire, d'une odeur éthérée, d'une saveur sucrée; l'eau en dissout deux fois et demie son volume à 16°. Il brûle avec une belle flamme verte : les pro-

duits de sa combustion précipitent l'azotate d'argent. Sa densité de vapeur est de 1,7378. Sa formule représente 4 volumes. Il ne se liquéfie pas à — 18°. M. Regnault a vu que, sous l'influence du chlore, cet éther se transforme d'abord en un premier corps, qui a pour formule $C^2H^2Cl^2$: c'est le chlorhydrate de méthylène monochloruré. La densité de cet éther à 18° est de 1,344. Il bout à 30°,5 ; sa densité de vapeur est de 3,012 ; sa formule représente 4 volumes de vapeur.

Le corps précédent se transforme par l'action du chlore en chlorhydrate de méthylène bichloruré C^2HCl^3, qui bout à 61°. Sa densité est de 1,491 ; sa densité de vapeur = 4,23. Ce composé n'est autre chose que le *chloroforme* qui se produit dans un grand nombre de circonstances, mais qui dérive très simplement par substitution de l'éther chlorhydrique de l'esprit de bois, dans lequel 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents de chlore.

On obtient, comme produit final de la réaction du chlore sur le chlorhydrate de méthylène, un nouveau composé, le *chlorhydrate de méthylène perchloruré*. Ce composé a pour formule C^2Cl^4. C'est donc un nouveau chlorure de carbone. On le débarrasse de l'excès de chlore qu'il contient en l'agitant avec du mercure. Il est liquide. Sa densité est de 1,799. Il bout à 78° ; sa densité de vapeur est de 5,245 ; son équivalent représente 4 volumes.

Ce chlorure de carbone se décompose sous l'influence de la chaleur en deux chlorures de carbone qui ont pour formules CCl et CCl^3.

ACTION DU PHOSPHURE DE CALCIUM SUR LE CHLORHYDRATE DE MÉTHYLÈNE.

M. Paul Thénard a reconnu qu'en faisant passer un courant de chlorhydrate de méthylène sur du phosphure de calcium chauffé à 180°, on obtenait plusieurs composés liquides et solides qui contiennent du phosphore au nombre de leurs éléments, et qui peuvent être considérés comme des combinaisons de méthylène C^2H^2 avec les divers phosphures d'hydrogène :

Le phosphure solide Ph^2H s'unit à 1 éq. de méthylène.
Le phosphure liquide PhH^2 s'unit à 2 éq. de méthylène.
Le phosphure gazeux PhH^3 s'unit à 3 éq. de méthylène.

Le premier de ces composés est solide, jaune, inodore, insoluble dans l'eau.

Le second composé est une véritable base organique phosphorée. Il est liquide, fétide, spontanément inflammable, incolore, insoluble dans l'eau ; il bout à 250°. Conservé dans un flacon mal bouché, il absorbe lentement l'oxigène et se transforme en une matière cristallisable acide

Le même composé forme, avec la plupart des acides, des sels bien définis et cristallisables. Le chlorhydrate C^4H^6Ph,HCl, cristallise et peut absorber directement un nouvel équivalent d'acide chlorhydrique en devenant liquide. Sous l'influence d'un excès considérable d'acide chlorhydrique, il se transforme en chlorhydrate de l'alcali $(C^2H^2)^3,PhH^3$ et en un corps jaune Ph^2H,C^2H^2.

BROMHYDRATE DE MÉTHYLÈNE. C^2H^3Br.

On obtient ce corps par la réaction du brome sur l'esprit de bois en présence du phosphore.

M. J. Pierre conseille de mêler à une température de 5° ou 6°, 50 parties de brome, 200 d'esprit de bois incolore du commerce et 7 de phosphore. La température s'élève spontanément, et bientôt le phosphore fond. On refroidit le mélange; on décante et l'on distille le liquide avec beaucoup de précautions.

L'éther bromhydrique de l'esprit de bois est incolore. Il bout à environ 13°, sous une pression de $0^m,759$. Il a une odeur éthérée, pénétrante et un peu alliacée.

IODHYDRATE DE MÉTHYLÈNE. C^2H^3I.

Cet éther se prépare en distillant un mélange de 15 parties d'esprit de bois, 8 parties d'iode et 1 partie de phosphore. Il est liquide, incolore. Sa densité est de 2,237. Il bout à 50°. Sa vapeur irrite vivement les yeux.

L'éther iodhydrique de l'esprit de bois, traité par un courant de chlore, donne, suivant M. J. Pierre, de l'éther chlorhydrique de l'esprit de bois parfaitement pur.

SULFHYDRATE DE MÉTHYLÈNE. C^2H^3S.

M. Regnault a obtenu cet éther en faisant passer du chlorhydrate de méthylène dans une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium. En chauffant ensuite la liqueur on obtient à la distillation un liquide très fluide qui est l'éther sulfhydrique de l'esprit de bois. Sa densité est de 0,845. Il bout à 41°; sa densité de vapeur est de 2,115; son équivalent ne représente que 2 volumes.

On a pu obtenir le mercaptan du méthylène (M. Grégory) en faisant passer du chlorhydrate de méthylène dans du sulfhydrate de sulfure de potassium en dissolution dans l'alcool. Ce composé est représenté par C^2H^3S,HS. C'est un liquide incolore, d'une odeur fétide, qui bout à 21° et réagit sur les oxides métalliques, comme le mercaptan de l'alcool.

Le chlore attaque facilement, d'après M. Regnault, le sulfhydrate de méthylène et donne une série de corps chlorés.

Lorsqu'on remplace, dans la préparation du sulfhydrate de méthylène,

le monosulfure de potassium par des polysulfures, on obtient le composé $C^2H^3S^2$. Il est liquide, incolore, d'une odeur d'oignon insupportable, d'une densité de 1,046. Il bout à 116°; sa densité de vapeur est de 3,310 = 2 volumes.

En employant un persulfure en excès, on obtient finalement le corps $C^2H^3S^3$.

M. Cahours a découvert l'éther hydrosulfocyanométhylique, qui a pour formule $C^2H^3S^2Cy$. Cet éther est liquide, d'une odeur alliacée et bout à 133°.

Par l'action de l'acide azotique sur le bisulfure de méthyle (Cahours) et sur l'éther sulfocyanhydrique de l'esprit de bois (Muspratt), on obtient un acide qui a pour formule $C^2H^3O,(SO^2)^2,HO$, et qu'on peut appeler *acide sulfométhylolique*.

M. Kolbe, en faisant réagir le chlore sur le sulfure de carbone en présence de l'eau, a obtenu un composé C^2Cl^4,SO^2, qui peut se métamorphoser en C^2Cl^3,HSO^2.

Ces corps, traités par la potasse caustique, donnent les deux acides:

Acide sulfométhylolique trichloré. . .	$C^2Cl^3O,(SO^2)^2,HO$.
Acide sulfométhylolique bichloré . . .	$C^2Cl^2HO,(SO^2)^2,HO$.

Si l'on fait réagir du zinc sur l'acide sulfométhylolique trichloré, il se transforme en acide sulfométhylolique bichloré. Par l'action du zinc sur l'acide sulfométhylolique bichloré, on obtient l'*acide sulfométhylolique monochloré* $C^2ClH^2O,(SO^2)^2,HO$.

Enfin, en traitant le sulfométhylolate de potasse trichloré par l'amalgame de potassium, M. Kolbe obtient l'*acide sulfométhylolique* identique avec celui qui résulte de l'action de l'acide azotique sur le bisulfure de méthyle, sur l'éther cyanhydrique de l'esprit de bois et sur le mercaptan méthylique.

CYANHYDRATE DE MÉTHYLÈNE. $C^2H^3Cy = C^4H^3Az$.

Cet éther s'obtient, suivant MM. Dumas, Malaguti et Leblanc, 1° en faisant réagir le cyanure de potassium sec sur le sulfate de méthylène pur; 2° en mettant l'acétate d'ammoniaque ou l'acétamide en contact avec l'acide phosphorique anhydre.

Par l'action d'une solution bouillante de potasse, cet éther régénère l'acide acétique $C^4H^3Az + KO + 4HO = KO,C^4H^3O^3 + HO + AzH^3$.

ÉTHERS A OXACIDES.

SULFATE DE MÉTHYLÈNE. C^2H^3O,SO^3.

Cet éther a été obtenu directement par M. Regnault, en combinant l'acide sulfurique anhydre à l'éther méthylique. On le prépare ordi-

nairement en distillant 1 partie d'esprit de bois avec 8 ou 10 parties d'acide sulfurique ; on obtient ainsi un liquide qu'on lave avec de l'eau pour le débarrasser de l'acide qu'il contient ; on le rectifie ensuite sur la chaux et sur du chlorure de calcium.

Cet éther est liquide, incolore; son odeur est alliacée. Sa densité à 22° est de 1,324. Il bout à 188°; sa densité de vapeur est de 4,3634. Il est formé de volumes égaux d'acide sulfurique et d'éther méthylique condensés en un seul volume; il se décompose sous l'influence de l'eau en acide sulfométhylique et en esprit de bois; les alcalis le transforment en sulfométhylates. Le gaz ammoniac réagit sur cet éther et le transforme en une substance cristalline que MM. Dumas et Péligot ont nommée *sulfaméthylane*. Cette substance paraît être l'éther de l'acide sulfamidique $S^2O^5AzH^2,HO$; sa formule serait donc $C^2H^3O,S^2O^5AzH^2$.

Le sulfate de méthylène, chauffé avec les chlorures, les cyanures, les benzoates et les succinates, donne naissance aux éthers chlorhydrique, cyanhydrique, benzoïque, succinique, etc., de l'esprit de bois.

AZOTATE DE MÉTHYLÈNE. C^2H^3O,AzO^5.

Cet éther s'obtient en mélangeant dans une cornue 1 partie d'azotate de potasse, 2 d'acide sulfurique et 1 d'esprit de bois; il se fait aussitôt une élévation de température qui détermine la distillation de l'azotate de méthylène. Cet éther est liquide, d'une odeur éthérée. Sa densité est de 1,182. Il bout à 66°; sa vapeur, chauffée à 120°, détone violemment.

OXALATE DE MÉTHYLÈNE. C^2H^3O,C^2O^3.

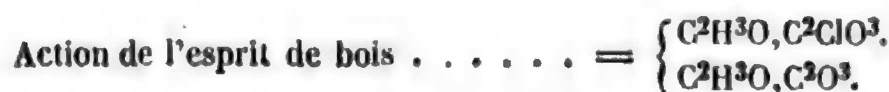
On prépare cet éther en distillant 2 parties d'acide sulfurique, 1 partie de bi-oxalate de potasse et 1 partie d'esprit de bois; il passe à la distillation un corps blanc, solide, qui cristallise en tables rhomboïdales. Cet éther entre en fusion à 51° et bout à 161°.

L'ammoniaque liquide transforme cet éther en oxamide, et l'ammoniaque sèche donne naissance à de l'oxaméthylane, qui a pour formule $C^6H^5AzO^6$. On considérait autrefois l'oxaméthylane comme une combinaison d'oxamide et d'oxalate méthylique $C^2O^2AzH^2,C^2H^3O,C^2O^3$. Mais cette substance paraît être plutôt l'éther méthylique de l'acide oxamique; sa formule devient donc C^2H^3O,C^4O^5,AzH^2.

L'oxalate de méthylène, soumis à l'action du chlore, donne d'abord, d'après M. Malaguti, un éther chloré liquide qui a pour formule C^2HCl^2O,C^2O^3. Sous l'influence directe de la lumière solaire, cet éther se transforme en un composé solide et cristallin qui a pour formule C^2Cl^3O,C^2O^3. Ce corps a été étudié particulièrement par M. Cahours, qui a décrit les produits qu'il donne quand on le soumet à l'action de l'alcool, de l'esprit de bois et de l'huile de pomme de terre.

Ces décompositions curieuses sont représentées par les formules suivantes :

Action de l'alcool . . . . = $\begin{cases} C^4H^5O,C^2ClO^3. \\ C^4H^5O,C^2O^3. \end{cases}$


Action de l'esprit de bois . . . . . . = $\begin{cases} C^2H^3O,C^2ClO^3. \\ C^2H^3O,C^2O^3. \end{cases}$

Action de l'huile de pomme de terre = $\begin{cases} C^{10}H^{11}O,C^2ClO^3. \\ C^{10}H^{11}O,C^2O^3. \end{cases}$

Il se dégage en même temps, pendant ces réactions, du gaz chloroxicarbonique.

ACÉTATE DE MÉTHYLÈNE. $C^2H^3O,C^4H^3O^3$.

Cet éther se produit en distillant un acétate avec de l'esprit de bois et de l'acide sulfurique. On le trouve en abondance dans les produits de la distillation du bois ; aussi accompagne-t-il souvent l'esprit de bois du commerce. Il est liquide, incolore ; son odeur est éthérée et agréable. Sa densité à 22° est de 0,919. Il bout à 58° ; sa densité de vapeur est de 2,563 ; sa formule représente 4 volumes de vapeur.

M. Malaguti a reconnu qu'à la lumière diffuse l'acétate de méthylène, soumis à l'influence du chlore, perd 2 équivalents d'hydrogène qui sont remplacés par 2 équivalents de chlore.

M. Cloëz, en épuisant l'action du chlore sur cet éther, a obtenu le chloracétate de méthylène perchloré, qui a pour formule $C^2Cl^3O,C^4Cl^3O^3 = C^6Cl^6O^4$. M. Cloëz a fait remarquer que cet éther est identique avec l'éther formique perchloré de l'alcool ($C^6Cl^6O^4 = C^4Cl^5O,C^2ClO^3$). On peut donc passer ainsi de la série méthylique à la série alcoolique.

SALICYLATE DE MÉTHYLÈNE.

En examinant une huile essentielle que l'on vend dans le commerce sous le nom d'*huile gaultheria procumbens*, M. Cahours a reconnu que cette huile avait la composition de l'éther salicylique de l'esprit de bois ; il vit alors que cette huile présentait tous les caractères d'un éther ; que dans sa distillation avec un excès de potasse elle pouvait régénérer de l'esprit de bois et donner naissance à du salicylate alcalin ; il eut enfin l'heureuse idée de reproduire artificiellement l'huile du *gaultheria procumbens* en préparant l'éther salicylique du méthylène.

On doit, en outre, à M. Cahours une observation très intéressante sur les propriétés de certains éthers composés. Ce chimiste a reconnu que ces éthers peuvent se combiner avec les bases et présenter les propriétés des acides : le salicylate de méthylène et l'éther salicylique sont dans ce cas.

CITRATE NEUTRE DE MÉTHYLÈNE. $(C^2H^3O)^3,C^{12}H^5O^{11}$.

Ce corps a été découvert par M. Saint-Evre, en saturant de gaz chlorhydrique une dissolution d'acide citrique dans de l'esprit de bois, et distillant le mélange. Les premiers produits de la distillation doivent être rejetés; le liquide qui passe ensuite donne, par une évaporation lente, du citrate de méthylène cristallisé.

Le procédé qui précède ne donne le citrate de méthylène qu'en très petite proportion. M. Demondésir a proposé le suivant. On fait dissoudre 1 partie d'acide citrique ordinaire dans 2 parties d'esprit de bois, et l'on sature la dissolution de gaz chlorhydrique. L'éther neutre cristallise presque aussitôt en grande abondance. Une ou deux cristallisations dans l'eau suffisent alors pour le purifier complétement.

Le citrate neutre de méthylène cristallise en prismes réunis en groupes rayonnés; il fond vers 75° et se décompose par la distillation. Il est sans odeur; sa saveur est fraiche d'abord, puis amère. Cet éther est assez stable; l'eau le décompose très lentement, même à chaud. Les alcalis le dédoublent promptement en acide citrique et esprit de bois. Il est soluble dans 20 parties d'eau à 15°, en toutes proportions au delà de 75°, assez soluble dans l'alcool et l'esprit de bois.

ACIDE CITROBIMÉTHYLIQUE. $(C^2H^3O)^2,C^{12}H^5O^{11},3HO$.

Ce corps, découvert par M. Demondésir, s'obtient en mélangeant des parties égales d'acide citrique, d'esprit de bois et d'acide chlorhydrique ordinaire. Au bout de quelques heures, la liqueur se prend en masse presque entièrement formée d'acide citrobiméthylique. Outre l'éther acide, il se forme toujours des quantités variables d'éther neutre. Pour purifier l'acide, on le neutralise par du carbonate de soude et l'on traite la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique. L'acide citrobiméthylique se trouve alors isolé et se précipite en poudre cristalline. Une ou deux cristallisations dans l'eau suffisent pour le purifier.

Cet éther acide cristallise en prismes; sa saveur est franchement acide. L'eau le décompose lentement; l'action des alcalis est très rapide. Il est soluble dans 30 parties d'eau à 15°, plus soluble à chaud.

Les citrobiméthylates de potasse, de soude, de baryte et de plomb sont très solubles et cristallisent difficilement. En mélangeant le citrobiméthylate de soude avec du sulfate de cuivre, on obtient du citrobiméthylate de cuivre, peu soluble et bien cristallisé.

Il n'est pas nécessaire, pour éthérifier l'acide citrique, d'employer de l'esprit de bois pur; néanmoins cela est préférable, parce que les produits que l'on obtient alors sont beaucoup moins colorés. M. Demondésir a donné pour la purification de l'esprit de bois un procédé qui réussit

mieux que les moyens connus jusqu'à présent. Ce chimiste a proposé d'étendre l'esprit de bois de son volume d'eau et de distiller. Les hydrogènes carbonés qui souillent l'esprit de bois passent dans les premiers produits. On essaye de temps en temps si le liquide condensé se trouble par l'eau; quand il reste clair, on attend encore un peu et l'on change de récipient: ce qui passe alors est de l'esprit de bois pur qu'il ne reste plus qu'à concentrer.

En opérant sur 10 parties de bois, on retire en général 1 partie d'hydrogène carboné, 5 parties d'esprit de bois impur et pouvant servir à une nouvelle opération, enfin 4 parties d'esprit étendu d'eau, mais débarrassé de produits empyreumatiques.

L'esprit de bois ainsi obtenu est quelquefois tellement pur, que son odeur et même son goût ne présentent plus rien de goudronneux; il ne se trouble plus par l'addition de l'eau.

CYANURATE DE MÉTHYLÈNE. $(C^2H^3O)^3,C^6Az^3O^3$.

L'éther cyanurique de l'esprit de bois se forme par la distillation du cyanurate de potasse avec le sulfométhylate de potasse. Il est solide, incolore; il se dépose de sa solution alcoolique sous forme de petits cristaux prismatiques; il fond à 140°, se volatilise à 295°. Sa densité de vapeur est de 5,98.

CYANATE DE MÉTHYLÈNE. C^2H^3O,C^2AzO.

On l'obtient par la distillation du cyanate de potasse avec un sulfométhylate alcalin. Cet éther est liquide, très volatil; il se combine avec l'ammoniaque pour former l'*éther cyanique ammoniacal de l'esprit de bois* ou *urée acétique* $C^4H^6Az^2O^2$. Ce dernier corps, par l'action de l'eau, dégage de l'acide carbonique et forme la *cyaméthylane* $C^6H^8Az^2O^2$.

L'éther cyanique de l'esprit de bois se décompose par l'action de la potasse et forme du carbonate de potasse et de la *méthylammoniaque* C^2H^5Az:

$$C^2AzO,C^2H^3O + 2KO + 2HO = 2(KO,CO^2) + C^2H^5Az.$$

L'urée acétique et le cyanurate de méthylène donnent aussi de la méthylammoniaque par l'action de la potasse. La méthylammoniaque est une base énergique; elle sent fortement l'ammoniaque. M. Wurtz a obtenu le chlorhydrate, le chloroplatinate et l'azotate de méthylammoniaque. La méthylammoniaque est gazeux, incolore, très soluble dans l'eau.

ALLOPHANATE DE MÉTHYLÈNE.

On obtient cet éther en faisant passer des vapeurs d'acide cyanique dans l'esprit de bois.

Nous donnerons, en terminant l'histoire de l'esprit de bois, les formules des composés méthyliques qui font ressortir l'analogie de l'esprit de bois avec l'alcool :

Éther méthylique	C^2H^3O.
Éther méthylique monochloré.	C^2H^2ClO.
Éther méthylique bichloré	C^2HCl^2O.
Éther méthylique trichloré	C^2Cl^3O.
Bromhydrate de méthylène.	C^2H^3Br.
Chlorhydrate de méthylène.	C^2H^3Cl.
Chlorhydrate de méthylène monochloré	$C^2H^2Cl^2$.
Chlorhydrate de méthylène perchloré.	C^2Cl^4.
Cyanhydrate de méthylène.	C^2H^3Cy.
Fluorhydrate de méthylène.	C^2H^3Fl.
Iodhydrate de méthylène.	C^2H^3I.
Sélénhydrate de méthylène.	C^2H^3Se.
Sulfhydrate de méthylène.	C^2H^3S.
Sulfhydrate de méthylène perchloré. .	C^2Cl^3S.
Mercaptan méthylique	C^2H^3S,HS.
Bisulfure méthylique.	$C^2H^3S^2$.
Trisulfure méthylique	$C^2H^3S^3$.
Sulfocyanhydrate de méthylène. . . .	$C^2H^3CyS^2$.
Éther sulfocarbométhylique.	C^2H^3O,CS^2.
Sulfocarbonate de sulfure méthylique.	C^2H^3S,CS^2.
Protoborate méthylique	$(C^2H^3O)^6,BO^6$.
Borate méthylique	C^2H^3O,BoO^6.
Chloroxicarbonate méthylique	C^2H^3O,C^2O^3Cl.
Azotite méthylique.	C^2H^3O,AzO^3.
Azotate méthylique.	C^2H^3O,AzO^5.
Sulfate méthylique.	C^2H^3O,SO^3.
Acétate méthylique	$C^2H^3O,C^4H^3O^3$.
Acétate méthylique bichloré	$C^6H^4Cl^2O^4$.
Chloracétate méthylique	$C^2H^3O,C^4Cl^3O^3$.
Chloracétate méthylique perchloré . .	$C^2Cl^3O,C^4Cl^2O^3$.
Anisate méthylique.	$C^2H^3O,C^{14}H^7O^5$.
Chloranisate méthylique	$C^2H^3O,C^{14}H^6ClO^5$.
Bromanisate méthylique	$C^2H^3O,C^{14}H^6BrO^5$.
Nitranisate méthylique.	$C^2H^3O,C^{14}H^6(AzO^4)O^5$.
Benzoate méthylique.	$C^2H^3O,C^{14}H^5O^3$.
Butyrate méthylique	$C^2H^3O,C^8H^7O^3$.
Caproate méthylique.	$C^2H^3O,C^{12}H^{11}O^3$.
Caprylate méthylique.	$C^2H^3O,C^{16}H^{15}O^3$.
Cinnamate méthylique	$C^2H^3O,C^{18}H^7O^3$.
Citrate triméthylique.	$(C^2H^3O)^3,C^{12}H^5O^{11}$.
Cyanate méthylique	C^2H^3O,C^2AzO.
Cyanurate méthylique	$(C^2H^3O)^3,C^6Az^3O^3$.
Elaïdate méthylique.	$C^2H^3O,C^{36}H^{33}O^3$.
Formiate méthylique.	C^2H^3O,C^2HO^3.

Formiate méthylique bichloré	$C^4H^2Cl^2O^4$.
Formiate méthylique perchloré. . . .	C^2Cl^3O,C^2ClO^3.
Margarate méthylique.	$C^2H^3O,C^{34}H^{33}O^3$.
Moringate méthylique	$C^2H^3O,C^{30}H^{27}O^3$.
Mucate méthylique.	$(C^2H^3O)^2,C^{12}H^8O^{14}$.
Oléate méthylique.	$C^2H^3O,C^{36}H^{33}O^3$.
Oxalate méthylique	C^2H^3O,C^2O^3.
Oxalate méthylique bichloré	C^2HCl^2O,C^2O^3.
Oxalate méthylique perchloré	C^2Cl^3O,C^2O^3.
Phénate méthylique (anisol)..	$C^2H^3O,C^{12}H^5O$.
Phénate méthylique bichloré.	$C^2H^3O,C^{12}H^3Cl^2O$.
Phénate méthylique bromé.	$C^2H^3O,C^{12}H^4BrO$.
Phénate méthylique bibromé.	$C^2H^3O,C^{12}H^3Br^2O$.
Phénate méthylique nitré..	$C^2H^3O,C^{12}H^4(AzO^4)O$.
Phénate méthylique binitré	$C^2H^3O,C^{12}H^3(AzO^4)^2O$.
Phénate méthylique trinitré	$C^2H^3O,C^{12}H^3(AzO^4)^3O$.
Salicylate méthylique.	$C^2H^3O,C^{14}H^5O^5$.
Salicylate méthylique monobromé . .	$C^2H^3O,C^{14}H^4BrO^5$.
Salicylate méthylique bibromé. . . .	$C^2H^3O,C^{14}H^3Br^2O^5$.
Salicylate méthylique monochloré . .	$C^2H^3O,C^{14}H^4ClO^5$.
Salicylate méthylique bichloré	$C^2H^3O,C^{14}H^3Cl^2O^5$.
Salicylate méthylique nitré.	$C^2H^3O,C^{14}H^4(AzO^4)O$.
Salicylate méthylique binitré.	$C^2H^3O,C^{14}H^3(AzO^4)^2O^5$.
Salicylate méthylique trinitré. . . .	$C^2H^3O,C^{14}H^2(AzO^4)^3O^5$.
Subérate méthylique.	$C^2H^3O,C^8H^6O^3$.
Nitrotoluate méthylique	$C^2H^4O,C^{16}H^6(AzO^4)O^3$.

CHLOROFORME. C^2HCl^3.

Le chloroforme a été découvert presque en même temps par MM. Soubeiran et Liebig.

Il se produit dans un grand nombre de circonstances : 1° Dans l'action du chlore sur l'hydrogène protocarboné, ou sur le chlorhydrate de méthylène; 2° dans la réaction des alcalis hydratés sur l'acide chloracétique ou les chloracétates $C^4Cl^3O^3,HO = C^2HCl^3 + 2CO^2$; 3° par la réaction des alcalis sur le chloral :

$$\underbrace{C^4HCl^3O^2}_{\text{Chloral.}} + 2HO = \underbrace{C^2HCl^3}_{\text{Chloroforme.}} + \underbrace{C^2HO^3,HO}_{\text{Acide formique.}};$$

4° Dans l'action des hypochlorites sur l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone, etc.; 5° par l'action du chlore sur diverses matières organiques.

Le chloroforme est devenu dans ces derniers temps un produit industriel qui est employé pour obtenir l'anesthésie et remplacer l'éther. Nous reproduisons ici textuellement le procédé qui a été indiqué par MM. Larocque et Huraut pour préparer ce corps avec économie.

On prend 35 à 40 litres d'eau que l'on place dans le bain-marie d'un alambic. On porte cette eau à la température de 40° environ, puis on y délaye d'abord 5 kilog. de chaux vive, préalablement délitée, et 10 kilog. de chlorure de chaux du commerce ; on y verse ensuite 1 litre 1/2 d'alcool à 85° ; lorsque le mélange est opéré, on porte le plus promptement possible à l'ébullition l'eau de la cucurbite. Au bout de quelques minutes, le chapiteau s'échauffe, et lorsque la chaleur a atteint l'extrémité du col, on ralentit le feu ; bientôt la distillation marche rapidement et se continue d'elle-même jusqu'à la fin de l'opération. On sépare alors le chloroforme par les moyens ordinaires ; seulement au lieu de rejeter, comme le recommande M. Soubeiran, les liqueurs qui surnagent le chloroforme, on les conserve pour une opération subséquente que l'on pratique immédiatement. Pour cela, on introduit de nouveau dans le bain-marie, sans rien enlever de ce qui s'y trouve, 10 litres d'eau, puis lorsque la température du liquide est redescendue à 40° environ, on y ajoute 5 kil. de chaux et 10 kilog. de chlorure de chaux. Le tout étant mélangé avec soin, on verse la liqueur de laquelle on a séparé le chloroforme, additionnée d'un litre seulement d'alcool, on agite et l'on termine l'opération de la manière indiquée ci-dessus. Avec un alambic d'une capacité suffisante, on peut recommencer une troisième, une quatrième distillation, en employant les mêmes doses de substances et en opérant comme il est dit pour la deuxième opération. Le chloroforme obtenu est purifié par des lavages avec de petites quantités d'eau ; on le distille ensuite, après toutefois l'avoir agité à plusieurs reprises différentes avec du chlorure de calcium fondu. A la rigueur, on peut se dispenser de l'emploi du chlorure de calcium en distillant au bain-marie le chloroforme bien lavé.

En pratiquant ainsi quatre opérations successives, on obtient généralement avec 4 litres 1/2 ou 3 kilog., 825 gram. d'alcool à 85° :

De la 1re distillation	. . . .	550 gr.	de chloroforme.
2e —	. . . .	640 gr.	*id.*
3e —	. . . .	700 gr.	*id.*
4e	. . . .	730 gr.	*id.*
		2,620 grammes.	

Les propriétés et la composition du chloroforme ont été principalement déterminées par M. Dumas.

Le chloroforme est liquide, incolore, d'une odeur éthérée très agréable, d'une saveur sucrée. Sa densité à 18° est de 1,48. Il bout à 60°,8 ; sa densité de vapeur est de 4,2 ; il brûle avec une flamme verte. Lorsqu'on le fait passer à travers un tube incandescent, il se décompose en donnant du charbon, de l'acide chlorhydrique et un corps cristallisé en longues aiguilles blanches. Il est insoluble dans l'eau, très soluble au contraire

dans l'alcool; le potassium et l'acide sulfurique n'exercent sur lui aucune action.

Le chlore le transforme, sous l'influence des rayons solaires, en chlorure de carbone.

Les alcalis convertissent facilement le chloroforme en formiates et en chlorures. Cette réaction est caractéristique.

BROMOFORME. C^2HBr^3.

Ce composé correspond, comme on le voit, au chloroforme. On l'obtient : 1° En décomposant le bromal par les alcalis; 2° en soumettant l'hydrogène protocarboné à l'action du brome; 3° en distillant un mélange d'alcool et de bromure d'oxide; 4° en faisant agir le brome sur les citrates de potasse et de soude.

Le bromoforme est liquide. Sa densité est de 2,10 : il est donc plus lourd que l'acide sulfurique. Les alcalis le transforment facilement en formiate et en bromure alcalin.

IODOFORME. C^2HI^3.

L'iodoforme a été obtenu par Serullas en faisant agir du potassium ou de la potasse sur une dissolution alcoolique d'iode.

L'iodoforme est solide, jaune; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; il se volatilise à 100° et se décompose vers 120°. Il se transforme en formiate sous l'influence d'un excès de potasse. Le chlore le transforme en chloroforme.

D'après M. Bouchardat, l'iodoforme, distillé avec du perchlorure de phosphore, donne un composé représenté par la formule C^2HICl^2.

Chauffé avec 3 parties de bisulfure de mercure, l'iodoforme donne naissance, d'après M. Bouchardat, à un corps qui a pour formule C^2HS^3.

Soumis à l'action d'un courant de cyanogène, l'iodoforme produit un nouveau corps $C^6HI^3Az^2$.

ALCOOL AMYLIQUE.

On trouve dans l'eau-de-vie de marc, ou dans les résidus des distilleries d'eau-de-vie de fécule, un liquide qui a reçu le nom d'*huile de pomme de terre*, et qui présente toutes les propriétés chimiques d'un alcool. La véritable nature de l'alcool amylique a été constatée par M. Cahours.

Dans ces derniers temps, M. Balard a complété la série des composés amyliques en découvrant un grand nombre d'éthers nouveaux. On peut

dire aujourd'hui que la série amylique est presque aussi complète que celle de l'alcool ou de l'esprit de bois. Nous donnons, du reste, les formules des principaux composés amyliques qui ont été obtenus à l'état de pureté :

		Volumes de vapeur.
Huile de pomme de terre, alcool amylique.	$C^{10}H^{12}O^2$.	4
Aldéhyde amylique.	$C^{10}H^{10}O^2$.	4
Acide amylique ou valérianique.	$C^{10}H^9O^3,HO$.	4
Amylène.	$C^{10}H^{10}$.	4
Paramylène.	$C^{20}H^{20}$.	
Métamylène.	$C^{40}H^{40}$.	4
Ether amylique.	$C^{10}H^{11}O$.	2
Chlorhydrate amylique	$C^{10}H^{11}Cl$.	4
Bromhydrate amylique	$C^{10}H^{11}Br$.	4
Iodhydrate amylique	$C^{10}H^{11}I$.	4
Cyanhydrate amylique	$C^{10}H^{11}Cy$.	4
Sulfhydrate amylique	$C^{10}H^{11}S$.	2
Ether amylacétique	$C^{10}H^{11}O,C^4H^3O^3$.	4
Ether amyloxalique.	$C^{10}H^{11}O,C^2O^3$.	2
Ether amylazotique	$C^{10}H^{11}O,AzO^5$.	
Ether amylazoteux	$C^{10}H^{11}O,AzO^3$.	
Ethers amyloboriques.	$C^{10}H^{11}O,BO^6$. $(C^{10}H^{11}O)^6,BO^6$.	
Ether amylosilicique	$(C^{10}H^{11}O)^3,SiO^3$.	
Ether amyloxamique	$C^{10}H^{11}O,C^4O^5AzH^2$.	
Ether amylovalérianique	$C^{10}H^{11}O,C^{10}H^9O^3$.	
Ether benzamylique.	$C^{10}H^{11}O,C^{14}H^5O^3$.	
Mercaptan amylique.	$C^{10}H^{11}S,HS$.	
Amyloxanthate de potasse	$KO,C^{10}H^{11}O,(CS^2)^2$.	
Oxalamylate de chaux.	$CaO,C^{10}H^{11}O,(C^2O^3)^2$.	
Sulfamylate de potasse.	$KO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2$.	
Ether amylophosphoreux	$(C^{10}H^{11}O)^2,PhHO^4$.	
Acide amylophosphoreux	$C^{10}H^{11}O,PhHO^4,HO$.	

Après avoir constaté l'analogie qui existe entre les composés alcooliques et amyliques, nous nous contenterons d'examiner les principales combinaisons amyliques.

ALCOOL AMYLIQUE. $C^{10}H^{12}O^2$.

L'huile essentielle de pomme de terre, ou *alcool amylique*, est liquide, incolore, très fluide; son odeur est nauséabonde et caractéristique, sa saveur âcre. Ce corps est inflammable et bout à 132°. Sa densité est de 0,812; sa densité de vapeur est de 3,147. Sa formule correspond à 4 volumes.

L'alcool amylique se solidifie à — 20°. Il tache le papier; il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

Si l'on appelle *amylène* un hydrogène carboné qui a pour formule $C^{10}H^{10}$, ou *amyle* un radical hypothétique qui serait représenté par $C^{10}H^{11}$, l'huile de pomme de terre peut être considérée comme un bihydrate d'amylène $C^{10}H^{10},H^2O^2$, ou comme un hydrate d'oxide d'amyle $C^{10}H^{11}O,HO$.

L'alcool amylique dissout le soufre, le phosphore et l'iode. Sous les influences oxidantes, l'alcool amylique se transforme en acide valérianique :

$$C^{10}H^{12}O^2 + O^4 = C^{10}H^9O^3,HO + 2HO.$$

Cette transformation s'opère: 1° Par l'action prolongée de l'air atmosphérique; 2° par l'action de l'oxigène et du noir de platine; 3° sous l'influence des acides azotique et chlorique, de l'hydrate de potasse, etc.

Le bichlorure d'étain se combine à l'alcool amylique et forme un composé cristallin qui se détruit sous l'influence de l'eau.

M. Cahours a reconnu que le chlore agissait vivement sur l'alcool amylique et donnait naissance à un corps chloré $C^{20}H^{17}Cl^3O^4$, qu'il a nommé *chloramylal*.

AMYLÈNE. $C^{10}H^{10}$.—PARAMYLÈNE. $C^{20}H^{20}$.—MÉTAMYLÈNE. $C^{40}H^{40}$.

Tous les corps qui sont avides d'eau, comme l'acide sulfurique, l'acide phosphorique anhydre, le chlorure de zinc, peuvent agir sur l'alcool amylique, lui enlever 2 équivalents d'eau et donner naissance à des carbures d'hydrogène liquides. De tous ces réactifs, celui qui produit les dédoublements les plus nets est le chlorure de zinc, comme l'a reconnu M. Balard. Lorsqu'on distille de l'alcool amylique sur du chlorure de zinc, on obtient trois carbures d'hydrogène qui sont isomériques. Ces carbures possèdent des points d'ébullition très différents ; il est donc facile d'opérer leur séparation.

Le premier, l'*amylène* $C^{10}H^{10}$, bout à 39° ; il est liquide et incolore. Sa densité de vapeur est de 2,45 et correspond à 4 volumes.

Le second, le *paramylène* $C^{20}H^{20}$, bout à 160° ; il est huileux ; son odeur rappelle celle de l'essence de térébenthine. Sa densité de vapeur est de 4,9 et correspond à 4 volumes.

Le troisième, le *métamylène* $C^{40}H^{40}$, bout à 300°. Sa densité de vapeur se rapproche du nombre 9,8. Son odeur est aromatique et agréable.

ÉTHER AMYLIQUE. $C^{10}H^{11}O$.

M. Balard prépare cet éther en introduisant le chlorhydrate d'amylène $C^{10}H^{11}Cl$ et une dissolution concentrée de potasse dans un tube de verre qu'on ferme à la lampe ; et en exposant ce mélange à la tempéra-

ture de 100°, il se forme du chlorure de potassium et de l'éther amylique qui surnage.

Cet éther est liquide, son odeur est suave; il bout vers 112°.

ALDÉHYDE AMYLIQUE. — VALÉRAL. — VALÉRONE. $C^{10}H^{10}O^2$.

Ce corps a été obtenu par M. Chancel en distillant le valérianate de baryte. Il est liquide, incolore; il bout à 100°. Sa densité est de 0,820 ; sa densité de vapeur est de 2,93 et correspond à 4 volumes. Il a une saveur brûlante, son odeur est pénétrante; il est insoluble dans l'eau, soluble au contraire en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles; il est combustible. Les corps oxidants le transforment rapidement en acide valérianique. Cette oxidation se produit également sous l'influence de l'oxigène et de la mousse de platine.

ACIDE SULFAMYLIQUE. $C^{10}H^{11}O(SO^3)^2,HO$.

On prépare cet acide en mélangeant des poids égaux d'acide sulfurique et d'alcool amylique; la liqueur est saturée ensuite par du carbonate de baryte. On la filtre; il reste en dissolution de sulfamylate de baryte. Ce sel, décomposé par l'acide sulfurique, donne l'acide sulfamylique. Cet acide cristallise difficilement et se décompose par l'ébullition en reproduisant l'acide sulfurique et l'alcool amylique.

Le sulfamylate de baryte est représenté par $BaO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,3HO$.

CHLORHYDRATE D'AMYLÈNE. $C^{10}H^{11}Cl$.

On obtient cet éther en distillant des parties égales d'alcool amylique et de perchlorure de phosphore.

Cet éther est liquide, incolore, bout à 102°; son odeur est aromatique. Sa densité de vapeur est 3,71 et correspond à 4 volumes. Soumis à l'influence du chlore, il donne naissance à un composé qui a pour formule $C^{10}H^3Cl^9$.

Le chlorhydrate d'amylène, chauffé en vase clos avec du monosulfure de potassium, donne naissance à du sulfhydrate d'amylène $C^{10}H^{11}S$. Cet éther est liquide, bout à 216°; son odeur est très désagréable et rappelle celle de l'oignon. Sa densité de vapeur est de 6,08 et correspond à 2 volumes.

Lorsqu'on met en vase clos le chlorhydrate d'amylène en contact avec du sulfhydrate de sulfure de potassium, on obtient le mercaptan amylique $C^{10}H^{11}S,HS$ qui est incolore, d'une odeur d'oignon très pénétrante, et qui bout à 117°. Ce corps réagit sur les oxides, et principalement sur l'oxide de mercure, à la manière du mercaptan de l'alcool.

Le *bisulfure amylique* $C^{10}H^{11}S^2$ s'obtient, suivant M. O. Henry fils, par la distillation du sulfamylate de chaux avec le bisulfure de potassium très concentré. Ce corps est liquide, d'une couleur jaune ambrée, d'une odeur alliacée vive et pénétrante. Sa densité à 18° est de 0,918. Traité par l'acide azotique, il donne de l'acide *sulfo-amylolique.*

L'éther sulfocyanhydrique de l'huile de pomme de terre a été découvert aussi par M. O. Henry fils, qui l'a produit en distillant des volumes égaux de sulfamylate de potasse et de sulfocyanure de potassium. Cet éther est liquide, incolore. Sa densité à 20° est de 0,905. L'acide azotique bouillant le transforme en acide sulfo-amylolique.

CYANHYDRATE D'AMYLÈNE. $C^{10}H^{11}Cy$.

Cet éther a été obtenu par MM. Frankland et Kolbe en distillant le sulfamylate de potasse avec le cyanure de potassium. L'éther cyanhydrique est une huile très fluide qui bout à 146°, et dont la densité est de 0,8061 à 20°, et de 3,333 à l'état de vapeur.

Par l'action d'une solution bouillante de potasse, il donne du caproate de potasse et de l'ammoniaque.

ÉTHERS AMYLOBORIQUES ET AMYLOSILICIQUES.

MM. Ebelmen et Bouquet ont obtenu ces éthers en faisant réagir sur de l'alcool amylique le chlorure de bore ou de silicium.

L'éther amyloborique, qui a pour formule $C^{10}H^{11}O,BO^6$, est solide, devient mou à 20°, et peut s'étirer en longs fils. Il s'obtient en faisant agir directement l'acide borique sur l'alcool amylique.

Le second éther borique $(C^{10}H^{11}O)^6,BO^6$ se prépare au moyen du chlorure de bore. Il est liquide et huileux; il bout vers 275°.

L'éther amylosilicique se prépare toujours avec le chlorure de silicium. Il est liquide, incolore; il bout à 322°.

ÉTHER AMYLOXALIQUE. $C^{10}H^{11}O,C^2O^3$.

Cet éther s'obtient en distillant un mélange d'alcool amylique et d'acide oxalique. Il est liquide; son odeur est désagréable et rappelle celle de la punaise; il bout vers 260°. Traité par de l'ammoniaque liquide, il donne de l'oxamide. Sous l'influence du gaz ammoniac, il produit de l'éther amyloxamique.

ALLOPHANATE D'AMYLÈNE.

Cet éther se forme, suivant M. Schlieper, en faisant passer des vapeurs cyaniques dans l'huile de pomme de terre. Il est blanc, cristallisable, gras au toucher, sans odeur ni saveur; il est soluble dans l'alcool, dans l'éther, dans l'eau bouillante, insoluble dans l'eau froide.

L'éther allophanique de l'huile de pomme de terre se sublime à 100° ; à une température plus élevée, il se décompose. La potasse le transforme en allophanate de potasse et en alcool amylique.

ACIDE VALÉRIANIQUE. $C^{10}H^{9}O^{3},HO$.

Cet acide est identique avec l'acide phocénique que M. Chevreul a découvert parmi les produits de la saponification des huiles de baleine et de marsouin. Il existe tout formé dans plusieurs plantes et particulièrement dans la valériane et dans les baies du *viburnum opulus*.

La formation de l'acide valérianique a été constatée par divers chimistes dans la décomposition spontanée d'un assez grand nombre de substances animales ou végétales. Certains fromages, d'après M. Balard, les farines avariées, d'après M. Lucien Bonaparte, contiennent de l'acide valérianique mêlé d'acide butyrique. Les substances protéiques, l'indigo, l'acide pimélique, l'huile de camomille romaine, le lycopode, mais surtout l'huile de pomme de terre, donnent naissance à de l'acide valérianique, sous l'influence des alcalis hydratés. On retrouve encore cet acide parmi les produits de l'oxidation des corps gras par l'acide azotique.

Pour préparer l'acide valérianique, MM. Dumas et Stas conseillent de chauffer dans un ballon pendant plusieurs heures, à une température de 200° environ, un mélange d'une partie d'alcool amylique et de dix parties de chaux potassée. Il se dégage de l'hydrogène mêlé d'hydrogène carboné. Lorsque la réaction est terminée, on bouche le flacon, on laisse refroidir la masse, et on ouvre le ballon sous l'eau pour éviter l'inflammation de la substance qu'il contient; la masse est délayée dans l'eau, saturée par un excès d'acide sulfurique et soumise à la distillation. On obtient de l'acide valérianique qu'on sature par le carbonate de soude. On évapore la liqueur à sec et l'on distille le résidu avec un excès d'acide phosphorique; on obtient ainsi l'acide valérianique pur.

Pour extraire l'acide valérianique de la racine de valériane, il suffit de distiller cette substance avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique. Mais comme la racine de valériane contient, outre l'acide valérianique et les valérianates, une certaine quantité d'une substance qui peut donner de l'acide valérianique par l'oxidation, M. Lefort conseille de faire macérer pendant vingt-quatre heures la racine de valériane dans de l'eau qui contient de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse, et de distiller ensuite.

L'acide valérianique est liquide, très fluide, incolore; son odeur est forte et rappelle celle de la valériane; sa saveur est âcre, piquante : il produit sur la langue une tache blanche. A 16°, sa densité est de 0,937. Il bout à 175°; il ne se solidifie pas à — 15°. Il est combustible et brûle avec une flamme blanche et fuligineuse. Sa densité de vapeur est de 3,55;

elle correspond à 4 volumes. L'acide valérianique est peu soluble dans l'eau avec laquelle il produit un hydrate qui a pour formule $C^{10}H^9O^3,3HO$. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Soumis à l'influence du chlore, l'acide valérianique produit, d'après les observations de MM. Dumas et Stas, deux acides chlorés.

Le premier, qui se produit à la lumière diffuse, a été nommé *acide chlorovalérisique*. Il a pour formule $C^{10}H^6Cl^3O^3,HO$; il est demi-fluide et transparent. Il se décompose vers 130°; il forme un hydrate qui a pour composition $C^{10}H^6Cl^3O^3,3HO$.

Le second acide chloré, qui a été nommé *acide chlorovalérosique*, a pour formule $C^{10}H^5Cl^4O^3,HO$. Il se produit quand on fait intervenir l'action directe du soleil ; il présente une grande analogie avec le précédent, mais résiste cependant à la température de 150° sans se décomposer.

Les valérianates sont presque tous solubles dans l'eau, à l'exception toutefois des valérianates d'argent et de protoxide de mercure.

Les valérianates alcalins et terreux donnent par leur distillation, comme l'a reconnu M. Chancel, de l'aldéhyde amylique.

L'acide valérianique peut se combiner avec l'éther amylique et former un composé qui a pour formule $C^{10}H^{11}O,C^{10}H^9O^3$. Ce corps s'obtient en versant de l'alcool amylique dans un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.

L'acide valérianique paraît être un acide monobasique ; les sels neutres ont pour formule générale $MO,C^{10}H^9O^3$.

Quelques valérianates, et principalement les valérianates de zinc et de quinine, sont employés en médecine.

La distillation du valérianate de chaux donne la *valérone* (Lœwig). Celle du valérianate de baryte donne le *valéral*, *aldéhyde valérique* (Chancel).

L'action de l'ammoniaque sur l'éther valérique donne la *valéramide* qui, traitée par l'acide phosphorique anhydre, produit le *valéronitrile*. Le valéronitrile est une huile volatile, incolore, transparente, très fluide, très mobile, très réfringente, d'une saveur brûlante et aromatique. Son point d'ébullition est à 125°. Il est inflammable et très soluble dans l'eau.

HUILES ESSENTIELLES.

On donne le nom d'huiles essentielles à des produits huileux et volatils que l'on trouve dans les végétaux aromatiques.

Les huiles essentielles existent souvent toutes formées dans les végétaux. Personne n'ignore, en effet, qu'un zeste de citron ou d'orange donne immédiatement par la compression une huile volatile et très inflammable ; mais, dans des cas moins fréquents, les huiles volatiles ne

préexistent pas dans les plantes : elles ne se forment qu'au moment où celles-ci viennent à être mises en contact avec l'eau : telles sont les huiles d'amande et de moutarde.

On peut produire aussi des huiles essentielles artificiellement au moyen de réactifs. Ainsi la salicine, d'après M. Piria, traitée par du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, donne une huile essentielle qui est identique avec l'essence des fleurs de reine-des-prés.

M. Cahours a reproduit l'huile de *Gaultheria procumbens* en traitant par l'acide sulfurique un mélange d'acide salicylique et d'esprit de bois.

Les huiles essentielles peuvent s'extraire par différents moyens. On les obtient ordinairement par distillation : on introduit dans un alambic la plante odorante que l'on recouvre d'une certaine quantité d'eau. Cette addition d'eau remplit le double but d'empêcher que le végétal ne se carbonise dans l'alambic, et de faciliter la distillation de l'huile qu'entraîne avec elle la vapeur d'eau.

Certaines huiles essentielles, qui s'altèrent sous l'influence de la chaleur, peuvent être obtenues plus facilement en faisant passer dans l'alambic un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique qui entraîne l'huile essentielle.

Lorsqu'une huile essentielle ne bout qu'à une température élevée, il est souvent utile de retarder le point d'ébullition de l'eau. On ajoute alors dans l'alambic du sel marin ; en continuant la distillation jusqu'à ce que l'eau n'ait plus d'odeur, on obtient alors une huile essentielle qui est plus lourde ou plus légère que l'eau ; souvent l'essence reste en dissolution dans l'eau et forme des eaux distillées aromatiques. On recueille ordinairement les huiles essentielles dans un récipient particulier, *récipient florentin* (pl. 38), qui conserve l'huile en laissant écouler l'eau distillée.

Quand on veut déterminer la séparation de l'huile essentielle qui est en dissolution dans l'eau, on sature ordinairement l'eau de sel marin : l'huile vient nager à la surface et forme une couche huileuse ; on peut également enlever l'huile essentielle contenue dans l'eau en agitant ce liquide avec de l'éther, que l'on distille ensuite pour obtenir l'essence.

Lorsqu'une huile essentielle s'altère facilement, on peut employer pour l'extraire des dissolvants qui sont ordinairement l'éther ou les huiles grasses : c'est ainsi que s'obtiennent les principes odorants des fleurs de tilleul, de jasmin, etc.

Quand les végétaux contiennent une grande quantité d'huile essentielle, on la retire au moyen de la compression.

Les essences qui ont été obtenues par les procédés que nous venons d'indiquer ne sont jamais pures : elles tiennent ordinairement en dissolution des corps solides qui ont reçu le nom de *stéaroptènes*. Certaines huiles essentielles, comme les essences de lavande ou de valériane, sont saturées de camphre. Quelques unes ne sont que des mélanges d'un acide

huileux et d'une essence indifférente, ou même d'un carbure d'hydrogène et d'une essence oxigénée. D'autres enfin contiennent de l'ammoniaque ou de l'acide cyanhydrique. On doit donc, avant de les examiner, les soumettre à des purifications qui varient avec leur nature.

Les huiles essentielles sont rarement incolores, elles sont le plus souvent jaunes; leur coloration augmente lorsqu'elles sont exposées à l'air.

Leur point d'ébullition varie de 140° à 200°. Quoique volatiles, elles se décomposent souvent par l'ébullition. Leur densité est variable; on les distingue ordinairement en huiles plus lourdes et en huiles plus légères que l'eau. Les huiles les plus denses sont en général les plus volatiles. Une huile essentielle jetée sur une feuille de papier blanc y produit une tache semblable à celle qu'y formerait un corps gras; mais quand on chauffe la feuille de papier, la tache produite par l'huile essentielle disparaît, tandis que celle qui a été faite par une huile fixe persiste. L'eau dissout quelquefois les huiles essentielles en assez fortes proportions, et forme des eaux aromatiques qui portent en pharmacie le nom d'*eaux distillées*. Les huiles essentielles sont en général solubles dans l'alcool, l'éther et les huiles grasses.

Les huiles volatiles absorbent l'oxigène lentement et se transforment en résines ou en acides; quelques unes donnent naissance à de l'acide acétique. Dans ce cas, l'oxigène ne s'ajoute pas seulement à la molécule de l'huile essentielle, mais détermine souvent la combustion d'une partie de ses éléments pour former de l'eau et de l'acide carbonique.

D'après Théodore de Saussure, l'huile d'anis absorbe en deux ans 150 fois son volume d'oxigène et produit 56 volumes d'acide carbonique. Des résultats semblables ont été obtenus pour d'autres huiles, telles que les huiles de lavande et de citron.

Les huiles essentielles peuvent dissoudre du soufre et du phosphore, et abandonnent ces corps, sous forme de cristaux, lorsqu'on les évapore. Le chlore, le brome et l'iode réagissent sur les huiles essentielles et forment des corps chlorés, bromés et iodés qui dérivent en général des huiles essentielles par substitution; il se produit en même temps dans ces réactions des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique.

L'acide azotique exerce souvent sur les huiles essentielles une action des plus vives, et détermine quelquefois leur inflammation. Il agit aussi sur les huiles essentielles comme l'oxigène, et forme des résines ou des acides organiques.

L'acide chlorhydrique est souvent absorbé par les huiles essentielles et produit des chlorhydrates cristallins et parfaitement définis.

Une dissolution froide et étendue de potasse n'exerce ordinairement aucune action sur les huiles essentielles; mais lorsqu'on fait passer les essences sur la potasse hydratée, il se dégage souvent de l'hydrogène,

l'huile essentielle s'oxide et se transforme en acide organique qui reste uni à la potasse.

Quelques essences peuvent absorber de l'ammoniaque, et former avec cette base des composés définis.

Les huiles essentielles sont employées en médecine; elles servent comme aromates; on les fait aussi entrer dans la composition de certains vernis pour dissoudre les résines ; on les emploie pour enlever les taches.

On peut diviser les huiles essentielles en trois grandes classes :

1° Les huiles de la première classe, qui sont formées de carbone et d'hydrogène;

2° Celles de la seconde classe, qui contiennent de l'oxigène.

3° Les huiles de la troisième classe, qui sont caractérisées par la présence du soufre.

Les huiles de la première classe sont plus légères que l'eau ; celles des deux autres classes sont ordinairement plus lourdes.

La classe des huiles oxigénées comporte elle-même plusieurs subdivisions. On trouve en effet dans cette classe : 1° Des huiles qui présentent les caractères des alcools; 2° des huiles qui peuvent être assimilées aux aldéhydes ou à des hydrures; 3° des huiles essentielles solides, qui se rapprochent du camphre par leurs propriétés; 4° des huiles essentielles acides ; 5° des huiles essentielles indifférentes; 6° de véritables éthers.

ESSENCES HYDROCARBURÉES.

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE. $C^{20}H^{16}$.

On obtient l'essence de térébenthine en soumettant à la distillation la *térébenthine du Pinus maritima*, qui est un mélange de colophane et d'essence de térébenthine. Comme l'essence brute est toujours un peu visqueuse et colorée, on la distille une seconde fois avec de l'eau, puis on la dessèche au moyen du chlorure de calcium.

Cette essence est incolore, très fluide : son odeur est forte et balsamique; sa saveur âcre et brûlante; sa densité est de 0,86. L'essence de térébenthine brute rougit le tournesol; mais elle est tout à fait neutre quand elle est rectifiée. Elle entre en ébullition à 156°, elle est inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse : sa densité de vapeur est de 4,764 ; sa formule représente 4 volumes de vapeur.

L'essence de térébenthine est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Exposée à l'air, elle absorbe une quantité consi-

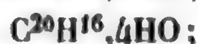
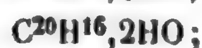
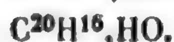
dérable d'oxigène et se change en une résine qui durcit peu à peu et présente beaucoup d'analogie avec la colophane. Cette résinification est accompagnée de la production d'une petite quantité d'acide formique. L'essence du commerce, qui contient presque toujours cette sorte de résine, peut en être débarrassée par la distillation ou par son mélange avec une petite quantité de potasse caustique qui forme avec la résine un composé insoluble dans l'essence.

L'essence de térébenthine dévie à gauche les rayons de lumière polarisée.

M. Deville a examiné l'action du chlore sur l'essence de térébenthine : sous cette influence, l'essence de térébenthine se transforme en un corps visqueux d'une densité de 1,36 qui a pour formule $C^{20}H^{12}Cl^{4}$. Ce corps dévie à droite la lumière polarisée. Le brome forme un composé semblable au précédent, qui a pour composition $C^{20}H^{12}Br^{4}$.

HYDRATES D'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

L'essence de térébenthine forme, avec l'eau, quatre hydrates qui ont pour formules :

$C^{20}H^{16},6HO$;

$C^{20}H^{16},4HO$;

$C^{20}H^{16},2HO$;

$C^{20}H^{16},HO$.

Lorsqu'on expose à un froid très vif l'essence de térébenthine du commerce, elle laisse quelquefois déposer des cristaux qui contiennent 2 ou 6 équivalents d'eau.

L'hydrate le mieux connu et le plus facile à produire est $C^{20}H^{16},6HO$. Il se présente en gros cristaux prismatiques, incolores et transparents, qui entrent en fusion à 103° et se changent peu à peu à cette température en essence quadrihydratée $C^{20}H^{16},4HO$, qui se sublime vers 250°, sans altération.

Les deux hydrates $C^{20}H^{16},6HO$ et $C^{20}H^{16},4HO$ absorbent une grande quantité de gaz acide chlorhydrique. Il se forme de l'eau et un camphre artificiel qui possède toutes les propriétés du camphre de citron, le même point de fusion, la même composition que ce dernier. De plus, ce chlorhydrate, traité par le potassium, produit une huile essentielle qui peut être confondue avec l'essence de citron par son odeur, son point d'ébullition, sa densité et sa composition (Deville).

L'hydrate d'essence de térébenthine $C^{20}H^{16},6HO$ se forme en abandonnant à lui-même un mélange de 8 parties d'essence de térébenthine, de 1 partie d'alcool à 80 centièmes et de 2 parties d'acide azotique d'une densité de 1,25 à 1,30. L'exposition au soleil pendant une demi-heure au plus accélère considérablement la production des cristaux. La plus

grande partie des cristaux se forme dans les premiers jours, surtout si l'on a eu le soin d'agiter d'abord le mélange. Ils sont colorés en brun; pour les purifier, on les dessèche sur du papier non collé, et on les dissout dans l'eau bouillante en présence du charbon animal. La dissolution laisse déposer par le refroidissement des cristaux purs d'hydrate $C^{20}H^{16},6HO$.

Les essences de cardamome et de basilic laissent déposer des cristaux qui présentent la même composition que cet hydrate de térébenthine. En examinant l'action du gaz acide chlorhydrique sur ce composé, M. Wiggers a obtenu un liquide incolore et huileux, qu'il a considéré comme le monohydrate d'essence de térébenthine $C^{20}H^{16},HO$.

M. List a étudié ce dernier corps, auquel il a donné le nom de *terpinol*. Le terpinol a une odeur de jacinthe, bout à 168°. Sa densité est 0,852. Mis en contact avec l'acide chlorhydrique, il donne $C^{20}H^{16},(HCl)^2$. Ce dernier corps, bouilli avec l'eau ou l'alcool, régénère le terpinol et l'acide chlorhydrique.

CAMPHRES ARTIFICIELS DE TÉRÉBENTHINE.

Lorsqu'on fait arriver du gaz chlorhydrique dans l'essence de térébenthine, on obtient deux composés, l'un solide, l'autre liquide : on donne à ces composés les noms de *camphre artificiel solide* et de *camphre artificiel liquide*.

Le camphre artificiel solide est blanc, transparent, plus léger que l'eau; sa saveur est aromatique et camphrée; il n'exerce aucune action sur les réactifs colorés; il fond à 150°, se sublime sans altération à 160° et brûle avec une belle flamme verte. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ce composé a pour formule: $C^{20}H^{16},HCl$. Il est formé de volumes égaux d'essence et d'acide. Lorsqu'on le fait passer sur de la chaux portée au rouge, il se décompose et donne naissance à un liquide isomérique avec l'essence de térébenthine, qui bout à 134° et qui a été nommé *camphilène* par MM. Soubeiran et Capitaine. Le camphilène diffère de l'essence de térébenthine par son action sur la lumière polarisée. L'essence de térébenthine, en effet, possède une rotation à gauche, tandis que le camphilène est sans action sur la lumière polarisée.

Le camphre artificiel solide traité par le chlore donne, d'après M. D.-ville, un composé chloré qui a pour formule $C^{20}H^{12}Cl^4,HCl$. Ce composé peut perdre son acide chlorhydrique et donner le *chlorocamphène* $C^{20}H^{12}Cl^4$, d'une densité de 1,50 à 8°, qui fond entre 110° et 115° sans se volatiliser.

L'acide iodhydrique et l'acide bromhydrique, en agissant sur l'essence de térébenthine, forment un bromhydrate et un iodhydrate correspondant au camphre solide artificiel.

Le camphre liquide peut être considéré comme une combinaison de

l'acide chlorhydrique avec le carbure d'hydrogène isomérique avec l'essence de térébenthine, et qui a été nommé *térébène* ou *térébylène*.

Action de l'acide sulfurique sur l'essence de térébenthine.

Lorsqu'on distille l'essence de térébenthine avec le vingtième de son poids d'acide sulfurique, on la transforme en deux carbures d'hydrogène : le térébène, qui est la base du camphre liquide de térébenthine, et le colophène (M. Deville).

Térébène $C^{20}H^{16}$. Le térébène est fluide, son odeur est agréable, son point d'ébullition est le même que celui de l'essence de térébenthine; il n'exerce aucune action sur la lumière polarisée; son odeur rappelle celle du thym.

Le térébène se combine, d'après M. Deville, en deux proportions différentes avec l'acide chlorhydrique; l'un de ces composés a pour formule $C^{20}H^{16},HCl$, et l'autre $C^{20}H^{16},(HCl)^2$.

Le *monochlorhydrate de térébène* est un corps d'une grande fluidité : sa densité est de 0,904 à 20°.

Le *bichlorhydrate de térébène* est le camphre artificiel liquide de térébenthine.

D'après M. Deville, l'acide bromhydrique s'unit avec le térébène en deux proportions, et forme un *monobromhydrate de térébène*, liquide, incolore, d'une densité de 1,021 à 24°, et un *bibromhydrate de térébène*.

L'acide iodhydrique forme aussi deux iodhydrates.

Le chlore agit sur le térébène et donne deux composés chlorés qui ont été appelés *monochlorotérébène* et *chlorotérébène*.

Le brome forme de même un *monobromotérébène* et un *bromotérébène*.

Colophène. Le colophène est incolore et paraît quelquefois bleuâtre. Il possède une espèce de dichroïsme. Il ne distille qu'à une température fort élevée. Son point d'ébullition est à 315°; sa densité est de 0,940.

Le colophène est un polymère de l'essence de térébenthine : sa molécule est deux fois plus forte, et sa formule est par conséquent $C^{40}H^{32}$: elle représente 4 volumes de vapeur.

D'après M. Deville, le colophène prend naissance dans la distillation de la colophane.

Le colophène absorbe l'acide chlorhydrique avec dégagement de chaleur; le composé qui se produit a peu de stabilité. Le chlore agit aussi sur le colophène; mais la réaction est complexe, et les produits formés sont fort difficiles à purifier.

Action de l'acide azotique sur l'essence de térébenthine.

L'action que l'acide azotique exerce sur l'essence de térébenthine a été examinée, dans ces derniers temps, par MM. Rabourdin, Bromeis et

Caillot. Pour attaquer l'essence de térébenthine par l'acide azotique et éviter l'inflammation, on traite l'essence par l'acide azotique du commerce étendu de son volume d'eau. Lorsque l'essence a disparu, on étend d'eau la liqueur, qui laisse déposer les substances résineuses qui se sont formées.

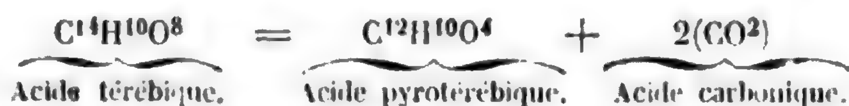
Les produits de cette réaction sont très complexes; on y trouve de l'acide oxalique, de l'acide prussique, de l'ammoniaque, trois matières résineuses particulières, et en outre quatre acides, qui ont reçu les noms d'acides *térébique*, *térébenzique*, *téréphtalique* et *téréchrysique*.

L'acide térébique est très soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool et l'éther; il cristallise en prismes droits ou en octaèdres; sa saveur est franchement acide; sa formule est $C^{14}H^8O^6,2HO$.

D'après M. Caillot, l'acide térébique, porté rapidement à 300° en présence de la potasse caustique, dégage de l'hydrogène, et se change en acides acétique et butyrique, qui restent unis à l'alcali; à une température moins élevée, ces deux acides ne se produisent pas; ils sont remplacés par des carbures d'hydrogène volatils et par des matières colorantes d'une nature indéterminée.

L'acide térébique, distillé seul ou avec de l'acide sulfurique concentré, se dédouble en acide carbonique pur et en un nouvel acide pyrogéné, l'*acide pyrotérébique*, substance liquide et huileuse, bouillant vers 200°, et ayant pour formule $C^{12}H^9O^3,HO$.

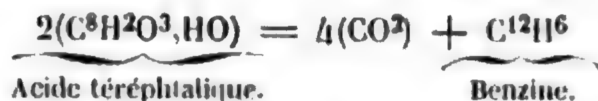
L'équation suivante rend compte de cette décomposition :



$$\underbrace{C^{14}H^{10}O^8}_{\text{Acide térébique.}} = \underbrace{C^{12}H^{10}O^4}_{\text{Acide pyrotérébique.}} + \underbrace{2(CO^2)}_{\text{Acide carbonique.}}$$

L'*acide térébenzique* $C^{14}H^6O^3,HO$, est soluble dans l'eau bouillante, et se précipite de cette dissolution en aiguilles blanches; il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther; il fond à 169°, et se volatilise à une température plus élevée; il présente une certaine analogie avec l'acide benzoïque.

L'*acide téréphtalique* $C^8H^2O^3,HO$ se présente sous la forme d'une poudre blanche cristalline; il est insipide, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il forme, avec les bases, des sels qui sont presque tous incristallisables. Cet acide est isomère avec l'acide phtalique, et se dédouble, sous l'influence de la chaleur, en acide carbonique et en benzine.



$$\underbrace{2(C^8H^2O^3,HO)}_{\text{Acide téréphtalique.}} = 4(CO^2) + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}}$$

L'*acide téréchrysique* $C^6H^2O^3,HO$, est l'acide qui reste en dernier lieu dans les eaux-mères; il cristallise difficilement; sa saveur est aigre et amère; il forme avec la baryte un sel soluble.

ESSENCE DE CITRON. $C^{10}H^8$.

Cette essence s'extrait ordinairement du zeste de citron par la compression; on la purifie ensuite en la distillant.

L'essence brute est ordinairement jaune et trouble; lorsqu'elle est rectifiée, elle est transparente et incolore.

L'essence de citron donne, par la distillation, deux huiles qui paraissent différentes; l'une, en effet, bout à 160°, et l'autre bout à 175°. L'essence de citron dévie à droite le plan de polarisation.

Cette essence présente la plus grande analogie avec celle de térébenthine; comme cette dernière, en effet, elle peut donner naissance à un hydrate solide et cristallin, que l'on obtient en traitant l'essence par l'eau et l'acide azotique; avec l'acide chlorhydrique, elle forme deux camphres, comme l'essence de térébenthine; l'un est solide, l'autre est liquide. Ces deux camphres n'ont pas la même composition que ceux de l'essence de térébenthine; en effet, 1 équivalent d'acide chlorhydrique est uni dans ces camphres à 1 équivalent d'essence de citron $C^{10}H^8$, qui est la moitié de l'équivalent de l'essence de térébenthine.

Le camphre solide d'essence de citron cristallise en prismes droits rectangulaires, fusibles à 45° et qui se subliment à 50°; lorsqu'on le décompose par la chaux, il donne un carbure d'hydrogène, le *citrène*, isomérique avec l'essence de citron. Le citrène bout à 165° et n'agit plus sur la lumière polarisée.

Le camphre liquide donne, lorsqu'on le décompose par la chaux, un carbure d'hydrogène qui bout à 175°, dont la densité est de 0,880 et qui a été nommé *citrilène.*

Les deux camphres formés par l'essence de citron n'exercent, d'après M. Biot, aucune action sur la lumière polarisée, tandis que l'essence de citron dévie à droite le plan de polarisation. Les camphres de l'essence de térébenthine exercent, au contraire, une action sur la lumière polarisée.

L'essence de térébenthine conserve, dans le camphre solide, le pouvoir de rotation qu'elle possédait à l'état isolé, et dans le camphre liquide ce pouvoir est un peu affaibli. Ces propriétés moléculaires, constatées par M. Biot, établissent des différences essentielles entre les essences de térébenthine et de citron.

ESSENCE D'ORANGE. $C^{10}H^8$.

Cette essence est isomérique avec l'essence de citron; sa densité est de 0,835; elle entre en ébullition à 180°; elle possède un pouvoir de rotation à droite. Elle peut, comme l'essence de citron, former avec l'acide chlorhydrique deux camphres qui ont la même composition que les

camphres de citron. On l'extrait ordinairement par la pression du zeste d'orange.

ESSENCE D'ÉLÉMI. $C^{10}H^{8}$.

L'essence d'élémi s'obtient en distillant avec de l'eau la résine élémi. Elle a la même composition que l'essence de citron ; elle est incolore, d'une saveur âcre ; sa densité est de 0,852, et son point d'ébullition varie entre 166° et 174°. Cette essence brûle avec une flamme fuligineuse : elle est insoluble dans l'eau et donne, d'après M. Deville, deux camphres, l'un solide, l'autre liquide, qui ont pour formule $C^{10}H^{8},HCl$.

ESSENCE DE GENIÈVRE. $C^{20}H^{16}$.

L'essence de genièvre s'obtient en distillant avec de l'eau les baies de genièvre. Elle se compose de deux carbures d'hydrogène isomériques ; l'un bout à 155° et l'autre à 205°.

L'huile la plus volatile constitue presque à elle seule l'essence des baies mûres. Elle est incolore, peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'acide chlorhydrique, avec lequel elle forme un camphre artificiel liquide. Sa densité est de 0,839.

L'essence de genièvre dévie la lumière polarisée à gauche.

ESSENCE DE CUBÈBES. $C^{10}H^{8}$.

L'essence de cubèbes est incolore, visqueuse, d'une saveur camphrée, d'une odeur aromatique : elle bout entre 250° et 240°. Sa densité est de 0,929. Cette essence contient toujours un hydrate cristallin qui fond à 69° et bout à 150°, température à laquelle il distille sans altération. D'après M. Aubergier, la composition de cet hydrate est $C^{10}H^{8},HO$.

L'essence de cubèbes donne, avec le gaz chlorhydrique, un camphre cristallisé, inodore, insipide, qui fond à 131°.

ESSENCE DE COPAHU. $C^{10}H^{8}$.

L'essence de copahu s'obtient en distillant le baume de copahu avec de l'eau (Blanchet). Elle est limpide, d'une densité de 0,91 : son point d'ébullition est à 245°.

Avec l'acide chlorhydrique, cette essence donne un camphre solide $C^{10}H^{8},HCl$, qui cristallise en prismes rectangulaires, raccourcis, inodores, fusibles à 300°. MM. Soubeiran et Capitaine ont obtenu en outre un camphre liquide.

Le camphre solide, distillé avec du sulfure de plomb, donne un produit huileux, d'une odeur alliacée.

L'essence de copahu dévie le plan de la lumière polarisée à gauche.

ESSENCE DE SABINE. $C^{20}H^{16}$.

Les baies de sabine fournissent une essence incolore, fluide, d'une odeur repoussante et d'une saveur résineuse, âcre et amère. Sa densité est de 0,915. Elle est employée comme diurétique.

M. Winckler a vu que l'essence de sabine, dissoute dans son poids d'acide sulfurique, et distillée ensuite sur un lait de chaux, donne une huile volatile qui ressemble par son odeur aussi bien que ses propriétés, à l'essence de thym.

ESSENCE D'ATHAMANTA OREOSELINUM. $C^{20}H^{16}$.

Cette essence s'obtient par la distillation de l'eau de l'*athamanta oreoselinum* fraîche. Elle a une odeur de genièvre, bout à 163°. Sa densité est de 0,843 (Winckler et Schnedermann). Elle se combine avec le gaz chlorhydrique et forme une huile qui bout à 190°, et qui a pour formule $C^{20}H^{16},HCl$.

ESSENCE DE PINUS ABIES.

M. Winckler a obtenu, par la distillation des branches du *pinus abies*, une huile fluide, incolore, dont le point d'ébullition est à 167°. Distillée sur de l'hydrate de potasse, cette huile prend l'odeur de l'essence de térébenthine. Mise en contact avec le potassium, elle donne une odeur analogue à celle du citron ou de l'orange.

M. Hagen a retiré des feuilles du *pinus silvestris* une essence semblable à la précédente qui est fluide, d'un jaune verdâtre, d'une odeur de lavande, soluble dans l'alcool et dans l'éther : elle entre en ébullition au-dessus de 100°.

Distillée avec de l'eau, elle donne une huile fluide, incolore, d'une odeur agréable, d'une densité de 0,868 à + 12°, qui est isomérique avec l'essence de térébenthine, et qui réfracte fortement la lumière.

HUILES ESSENTIELLES OXIGÉNÉES.

HUILE D'AMANDE AMÈRE. $C^{14}H^{6}O^{2}$.

Cette huile essentielle donne naissance à des composés nombreux, d'une composition fort remarquable, et on peut la considérer comme le

type d'une classe d'essences que l'on désigne ordinairement sous le nom d'*hydrures* ou d'*aldéhydes*.

On prépare l'essence d'amande amère en distillant de l'eau sur des feuilles de laurier cerise, ou sur des amandes amères préalablement écrasées et débarrassées par la pression de l'huile fixe qu'elles contiennent. La distillation de l'eau sur le tourteau d'amande amère ne doit être faite qu'après un contact à froid de douze à quinze heures. L'huile essentielle brute contient de la benzoïne, de l'acide benzoïque et de l'acide cyanhydrique. Pour la purifier, on la redistille sur une dissolution de perchlorure de fer et de potasse caustique ou de lait de chaux. On la dessèche ensuite avec du chlorure de calcium.

On doit à MM. Robiquet et Boutron des observations du plus grand intérêt sur le mode de production de l'huile d'amande amère. Ces chimistes ont démontré, par un grand nombre d'expériences précises, que l'huile essentielle ne préexiste pas dans les amandes amères, qu'elle prend naissance lorsqu'on met les amandes en contact avec l'eau, et que lorsqu'on retire des amandes amères une substance cristalline qu'ils ont nommée *amygdaline*, on n'obtient plus d'huile volatile.

MM. Liebig et Wœhler ont donné la véritable théorie de la préparation de l'huile d'amande amère, en démontrant que les amandes contiennent une espèce de ferment, qu'ils ont nommé *émulsine*, qui peut transformer l'amygdaline en huile d'amande amère.

Plus tard, M. Robiquet isola le ferment des amandes amères et lui donna le nom de *synaptase*.

La synaptase ou émulsine se coagule à 60°; les acides et l'alcool paralysent son action sur l'amygdaline. Lorsqu'on se propose d'extraire l'huile volatile d'amande amère, il faut éviter toutes les circonstances qui peuvent arrêter l'action de la synaptase.

L'huile essentielle d'amande amère est donc le produit d'une espèce de fermentation que nous nommerons *fermentation amygdaline*.

100 parties d'amygdaline donnent environ 47 parties d'essence brute.

L'amygdaline, en se transformant en huile volatile, sous l'influence de la synaptase, donne naissance à d'autres produits secondaires et principalement à du glucose.

L'huile d'amande amère est liquide, incolore; elle réfracte fortement la lumière. Son odeur rappelle celle de l'acide cyanhydrique; elle agit avec énergie sur l'économie animale. On peut la considérer comme très vénéneuse; sa saveur est brûlante. Sa densité est de 1,043. Elle bout à 180°; 30 parties d'eau en dissolvent une partie; elle est très inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse. Sa vapeur résiste au rouge sombre; mais si on la dirige sur de la pierre-ponce portée au rouge, comme l'ont reconnu MM. Barreswil et Boudault, on la décompose en benzine et en oxide de carbone. On lui donne souvent le nom d'*hydrure*

de benzoïle, en la représentant par la formule $C^{14}H^{5}O^{2},H$. On la considère, dans cette théorie, comme formée par la combinaison de 1 équivalent d'hydrogène avec un radical hypothétique nommé *benzoïle*, qui aurait pour formule $C^{14}H^{5}O^{2}$. En effet, 1 équivalent d'hydrogène de l'huile d'amande amère peut en être séparé et remplacé facilement par 1 équivalent d'un autre corps.

L'huile d'amande amère exposée à l'air ou bien à l'influence d'un corps oxidant, tel que l'acide azotique, absorbe 2 équivalents d'oxigène et forme de l'acide benzoïque $C^{14}H^{6}O^{2}+O^{2} = C^{14}H^{5}O^{3},HO$.

La potasse oxide de la même manière l'huile d'amande amère, dégage l'hydrogène, et la transforme en acide benzoïque : $C^{14}H^{6}O^{2} + KO,HO = KO,C^{14}H^{5}O^{3} + H^{2}$.

Le chlore produit, avec l'huile d'amande amère, un phénomène de substitution très simple; il dégage de l'acide chlorhydrique, et donne naissance à un composé chloré, le *chlorure de benzoïle*, qui a pour formule $C^{14}H^{5}O^{2},Cl$. Cette réaction peut être représentée de la manière suivante : $C^{14}H^{6}O^{2} + 2Cl = C^{14}H^{5}O^{2}Cl + HCl$.

Le benzoïle forme des combinaisons analogues avec le brome, l'iode, le soufre et le cyanogène.

On voit donc que l'on peut admettre, dans l'huile d'amande amère, un radical hypothétique $C^{14}H^{5}O^{2}$, comparable au cyanogène. Toutefois ce radical n'a pas été jusqu'à présent isolé.

Ces considérations ingénieuses, sur la constitution de l'huile d'amande amère, ont été développées par MM. Liebig et Wœhler dans un travail remarquable, qui a exercé une grande influence sur les progrès de la chimie organique.

ACTION DU CHLORE SUR L'HUILE D'AMANDE AMÈRE.

CHLORURE DE BENZOILE. $C^{14}H^{5}O^{2},Cl$.

Le chlorure de benzoïle s'obtient : 1° En faisant passer du chlore dans l'huile d'amande amère ; 2° en mettant l'acide benzoïque en contact avec le perchlorure de phosphore.

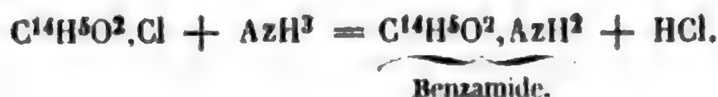
Le chlorure de benzoïle est liquide, incolore, d'une odeur forte et pénétrante. Sa densité est de 1,106; il bout à 195°. En contact avec l'eau, il se décompose à la manière des chlorures de phosphore et d'arsenic, et donne naissance à de l'acide chlorhydrique et à de l'acide benzoïque :

$$C^{14}H^{5}O^{2},Cl + 2HO = C^{14}H^{5}O^{3},HO + HCl.$$

Les alcalis le transforment en chlorures et en benzoates alcalins :

$$C^{14}H^{5}O^{2},Cl + 2KO = KO,C^{14}H^{5}O^{3} + KCl.$$

Avec l'ammoniaque, le chlorure de benzoïle donne de la *benzamide* et de l'acide chlorhydrique :



$$C^{14}H^5O^2,Cl + AzH^3 = \underbrace{C^{14}H^5O^2,AzH^2}_{\text{Benzamide.}} + HCl.$$

Avec l'aniline, il produit de la *benzanilide*, et avec l'alcool de l'*éther benzoïque*.

On voit que le chlorure de benzoïle se comporte, dans toutes ses réactions, comme une combinaison de 1 équivalent de chlore avec un radical composé fonctionnant comme un corps simple.

En traitant le chlorure de benzoïle par un bromure, un iodure, un sulfure, un cyanure, on donne naissance à des composés correspondant au chlorure de benzoïle, et dans lesquels le chlore est remplacé par le brome, l'iode, le soufre et le cyanogène (MM. Liebig et Wœhler); on obtient ainsi :

Le bromure de benzoyle	$C^{14}H^5O^2,Br.$
L'iodure de benzoyle. . .	$C^{14}H^5O^2,I.$
Le sulfure de benzoyle. .	$C^{14}H^5O^2,S.$
Le cyanure de benzoyle .	$C^{14}H^5O^2,Cy.$

ACTION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE ET DU CYANURE DE MERCURE SUR L'ESSENCE D'AMANDE AMÈRE.

Lorsqu'on mélange de l'eau distillée d'amande amère avec de l'acide chlorhydrique, et qu'on évapore la liqueur au-dessous de 100°, il se forme une huile jaunâtre qui a pour formule $C^2AzH,C^{14}H^6O^2$. Cette huile est inaltérable à l'air, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité est de 1,124. Une température de 170° la décompose en acide cyanhydrique et en essence d'amande amère (Voelckel).

En évaporant 120 gr. d'eau de laurier-cerise, 1 gr. de cyanure de mercure et 1 gr. d'acide chlorhydrique concentré, on obtient une huile jaune d'une densité de 1,0847, qui se fige par le refroidissement et se dissout dans 20 parties d'eau. Agitée avec de l'ammoniaque, elle se décompose en essence d'amande amère et en un sel double ammoniacal qui reste dissous dans la liqueur (Prenleloup).

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR L'ESSENCE D'AMANDE AMÈRE.

HYDRO-BENZAMIDE. $C^{42}H^{18}Az^2$.

Cette substance a été découverte par M. Laurent, qui l'a obtenue en exposant à une température de 40 ou 50° un mélange de 1 volume d'essence d'amande amère et de 20 volumes d'ammoniaque liquide :

$$3(C^{14}H^6O^2) + 2AzH^3 = C^{42}H^{18}Az^2 + 6HO,$$

Cette substance est insoluble dans l'eau et l'éther, soluble dans l'alcool; elle cristallise en octaèdres ou en prismes rhomboïdaux, insipides, fusibles à 110° et brûlant avec une flamme fuligineuse. Lorsqu'on la traite par de l'acide chlorhydrique, elle se transforme presque immédiatement en chlorhydrate d'ammoniaque et en huile essentielle d'amande amère.

L'hydrobenzamide, soumise à l'action des alcalis, donne naissance à une base organique azotée qui est l'*amarine* ou *benzoline*, isomérique avec l'hydrobenzamide.

Amarine. L'*amarine* est une base incolore, inodore, amère, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, assez soluble dans l'alcool bouillant. Elle se transforme par la distillation en une huile très volatile et en une substance que M. Fownes a appelée *pyrobenzoline.*

Benzhydramide. D'après M. Laurent, lorsqu'on traite l'essence d'amande amère brute par l'ammoniaque caustique, on produit un corps isomère avec l'hydrobenzamide, et qui a été appelé *benzhydramide.* On obtient, en outre, deux autres corps azotés, l'*azobenzoïle* $C^{14}H^{5}Az^{2}$ et l'*azotide benzoïlique.*

L'azotide benzoïlique $C^{14}H^{5}Az$ est blanche, pulvérulente, et donne par la distillation l'*amarone* $C^{32}H^{11}Az$ et la *lophine* $C^{46}H^{17}Az$ qui présente des propriétés basiques.

Lophine. La lophine est une base solide, incolore, inodore, insipide, insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans l'huile de pétrole et dans l'essence de térébenthine. Elle fond à 260° et peut distiller sans altération.

Elle forme avec la plupart des acides des sels solubles dans l'alcool et insolubles dans l'eau.

L'*amarone* cristallise en aiguilles fines, insipides et inodores, fusibles à 233°, insolubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'acide sulfurique qui prend alors une belle couleur rouge.

Hydrure de sulfobenzoïle. Lorsqu'on traite l'hydrobenzamide par l'hydrogène sulfuré, ou lorsqu'on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque à une dissolution d'essence d'amande amère dans l'alcool, on obtient un corps que M. Laurent a appelé *hydrure de sulfobenzoïle*, et qui a pour formule $C^{14}H^{6}S^{2}$.

L'hydrure de sulfobenzoïle est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther; il se ramollit à 95°. Lorsqu'on le décompose par la distillation, il donne naissance à deux produits que M. Laurent désigne sous le nom de *stilbène* et de *thionessale.* L'hydrure de sulfobenzoïle peut être considéré comme de l'essence d'amande amère, dont les 2 équivalents d'oxigène sont remplacés par 2 équivalents de soufre.

On a proposé de donner au corps que nous venons de décrire le nom

de *sulfobenzoïne*, et de doubler sa formule qui deviendrait alors $C^{28}H^{12}S^{4}$. Le soufre remplacerait dans ce composé l'oxigène de la benzoïne.

Benzoïnène ou stilbène. $C^{28}H^{12}$ (Laurent). Ce corps se produit dans la distillation de l'hydrure de sulfobenzoïle $C^{28}H^{12}S^{4}$ (sulfure de benzoïnène).

Il est solide, incolore, assez soluble dans l'alcool bouillant, très peu soluble dans l'alcool froid. Il fond vers 115° et bout à 292°.

Traité par l'acide chromique, le benzoïnène régénère l'huile d'amande amère.

Soumis à l'influence du chlore, il donne quatre nouveaux composés :

Le chlorure de stilbène α. . } $C^{28}H^{12}Cl^{2}$
Le chlorure de stilbène β. . }
Le chlorure de stilbène chloré $C^{28}H^{11}Cl^{3}$
Et un chlorure huileux.

Le *chlorure de stilbène* α est très peu soluble dans l'éther; il cristallise en prismes obliques à base rectangulaire.

Le *chlorure de stilbène* β forme des tables rectangulaires ou octogonales transparentes, très solubles dans l'alcool et surtout dans l'éther.

Le *chlorure de stilbène chloré* cristallise sous forme de paillettes blanches et opaques; il fond a 85°.

Les trois composés précédents, traités à chaud par une solution de potasse, donnent du stilbène chloré $C^{28}H^{11}Cl$.

Il existe deux modifications isomériques du stilbène chloré qui, toutes deux, sont volatiles sans décomposition et se combinent avec le brome. Le brome se combine avec le stilbène α et forme un composé pulvérulent, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, qui a pour formule $C^{28}H^{12}Br^{2}$.

Le stilbène, traité par l'acide azotique, donne du stilbène nitré $C^{28}H^{11}(AzO^{4})$ et un acide légèrement jaunâtre, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, volatil sans décomposition et qui a reçu le nom d'acide *nitrostilbique*.

Si l'action de l'acide azotique est prolongé, il se forme du stilbène binitré $C^{28}H^{10}(AzO^{4})^{2}$.

Thionessale $C^{26}H^{9}S$. Ce corps se produit avec le stilbène dans la distillation de la sulfobenzoïne. Le thionessale est incolore, inodore; il cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 178°, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans l'huile de pétrole. Il brûle avec une flamme rougeâtre, fuligineuse. Le brome attaque le thionessale et donne le *thionessale bibromé* $C^{26}H^{7}Br^{2}S$, qui est solide, pulvérulent, presque insoluble dans l'alcool, l'éther et l'huile de pétrole, fusible à une haute température et volatil sans décomposition.

L'acide azotique transforme le thionessale en *thionessale binitré* $C^{26}H^{7}(AzO^{4})^{2}S$, jaune clair, pulvérulent, fusible.

Le stilbène et le thionessale sont presque toujours accompagnés d'un

corps qu'on a appelé le *picryle* $C^{12}H^{15}AzO^{4}$. Le picryle est incolore, inodore, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther. Son point de fusion est peu élevé; il se combine avec le brome et le chlore. L'acide azotique le transforme en une matière jaune cristalline, très peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther.

Hydrure de sulfazobenzoïle. Ce corps se produit ordinairement en petites quantités dans la préparation de l'hydrure de sulfobenzoïle. Il se dépose en lamelles cristallines, lorsqu'on laisse évaporer spontanément sa dissolution alcoolique; il est incolore, transparent; il fond vers 125° (Laurent).

Sulfhydrate d'azobenzoïle. Un mélange de 1 volume d'essence d'amande amère, 1 volume de sulfhydrate d'ammoniaque et 1 volume d'ammoniaque, abandonné pendant six mois à lui-même, et bouilli avec un peu d'éther, laisse déposer une poudre blanche de sulfhydrate d'azobenzoïle. Ce composé est inodore, presque insoluble dans l'alcool, un peu soluble dans l'éther bouillant (Laurent).

ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR L'ESSENCE D'AMANDE AMÈRE.

Le perchlorure de phosphore, mis en contact avec l'essence d'amande amère, produit une réaction des plus vives. Il se forme du chloroxide de phosphore et un corps nouveau que M. Cahours a appelé *chlorobenzol*, et qui représente l'essence d'amande amère dont les 2 équivalents d'oxigène ont été remplacés par 2 équivalents de chlore.

Le *chlorobenzol* $C^{14}H^{6}Cl^{2}$ est limpide, incolore; son odeur, assez faible à froid, devient forte et pénétrante dès qu'on l'échauffe un peu; sa vapeur est très irritante; il bout à 206°. Sa densité est de 1,245 à la température de 16° : il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Une dissolution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium l'attaque vivement en donnant naissance à du chlorure de potassium et à un produit blanc nacré, le *sulfobenzol* $C^{14}H^{6}S^{2}$, qui est isomérique avec l'hydrure de sulfobenzoïle de M. Laurent.

Le sulfobenzol est peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant : il fond à la température de 64°, et se prend par le refroidissement en une masse cristalline : il bout à une température beaucoup plus élevée en se colorant et éprouvant une décomposition partielle. L'acide azotique, même étendu, l'attaque avec violence en donnant naissance à de l'acide sulfurique et à une matière cristallisée en écailles jaunes brillantes, solubles dans les alcalis.

ACIDE FORMOBENZOÏLIQUE. $C^2HO^3,C^{14}H^6O^2,HO$.

L'huile d'amande amère se combine avec différents acides pour former des acides doubles ; l'acide formobenzoïlique est une combinaison de cette espèce.

Lorsque l'acide formique est à l'état naissant, il s'unit à l'huile d'amande amère, et produit l'acide formobenzoïlique (M. Winkler). On prépare ordinairement l'acide formobenzoïlique en traitant l'huile brute d'amande amère par de l'acide chlorhydrique.

On sait que l'huile d'amande brute contient de l'acide cyanhydrique. Cet acide se transforme en acide formique et en ammoniaque sous l'influence de l'acide chlorhydrique : $C^2AzH + H^4O^4 = AzH^3,HO,C^2HO^3$ (Pelouze).

Il est donc facile de comprendre la production de l'acide formobenzoïlique, en traitant l'huile d'amande brute par l'acide chlorhydrique.

Cet acide est blanc, très soluble dans l'eau et incristallisable ; il est fusible et produit en se volatilisant une odeur agréable de fleurs.

Lorsqu'on le traite par le peroxide de manganèse, il donne de l'huile d'amande amère et de l'acide carbonique.

BENZOATE D'HYDRURE DE BENZOÏLE. $C^{14}H^5O^3,2(C^{14}H^6O^2,HO)$.

Ce composé, qui a été découvert par MM. Boutron et Robiquet, peut être considéré comme une combinaison d'acide benzoïque et d'huile d'amande amère hydratée ; on l'obtient en faisant passer du chlore humide dans l'huile d'amande amère. Il cristallise en prismes à base carrée insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, et volatils sans décomposition.

BENZOÏNE. $C^{14}H^6O^2$.

Ce corps est isomérique avec l'huile d'amande amère ; quelques chimistes doublent la formule, et la représentent par $C^{28}H^{12}O^4$. On l'obtient en soumettant l'huile d'amande brute à l'action de la potasse, du carbonate de baryte, du sulfure, ou bien du cyanure de potassium. M. Zinin a reconnu qu'en ajoutant à un mélange d'huile d'amande amère et de potasse quelques gouttes d'acide prussique, et en le chauffant à 70°, la production de benzoïne était beaucoup plus rapide.

La découverte de ce corps est due à MM. Robiquet et Boutron.

La benzoïne cristallise en prismes incolores, tranparents ; elle n'a ni odeur ni saveur ; elle est plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide ; elle fond à 120°. La potasse fondue la transforme en benzoate de potasse et dégage de l'hydrogène.

Lorsqu'on la fait passer à travers un tube de porcelaine rouge, elle éprouve une transformation isomérique, et donne naissance à de l'huile d'amande amère. Ainsi l'essence d'amande amère peut être transformée en benzoïne et celle-ci à son tour peut, en subissant une nouvelle transformation isomérique, redevenir essence d'amande amère. Traitée par le chlore, la benzoïne ne se comporte pas comme l'essence d'amande amère; elle perd 1 équivalent d'hydrogène et forme un nouveau corps $C^{14}H^{5}O^{2}$, qui est le *benzyle*. Ce corps a, comme on le voit, la composition du radical hypothétique auquel on a donné le nom de benzoïle, mais il ne reproduit aucune des combinaisons benzoïques : aussi le représente-t-on souvent par la formule $C^{28}H^{10}O^{4}$.

Benzoïnamide, azobenzoïne. $C^{42}H^{18}Az^{2}$. Cette substance s'obtient, d'après M. Laurent, en exposant à une douce chaleur un mélange de benzoïne et d'ammoniaque. Elle est blanche et soyeuse, presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle est isomérique avec l'hydrobenzamide et la benzhydramide.

Benzoïnam. $C^{28}H^{12}AzO$. Ce corps se forme en abandonnant pendant plusieurs mois un mélange de benzoïne, d'alcool absolu et d'ammoniaque (M. Laurent.)

Benzyle. Le *benzyle* est solide, jaune, insipide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, volatil sans décomposition; il cristallise en prismes à six pans.

Lorsqu'on le traite par une dissolution alcoolique de potasse, il donne naissance à un sel qui contient un acide particulier nommé *acide benzilique*. Cet acide a pour formule $C^{28}H^{11}O^{5}.HO$. On voit que la réaction de la potasse sur 2 équivalents de benzyle a déterminé la fixation de 1 équivalent d'eau.

L'acide *benzilique* présente, du reste, une grande analogie avec l'acide benzoïque : il cristallise en rhomboèdres transparents, incolores et d'un grand éclat, ou en longues aiguilles prismatiques peu solubles dans l'eau à froid, plus solubles dans l'eau bouillante. Il fond à 120° et n'est pas volatil.

Par l'action du perchlorure de phosphore, l'acide benzilique donne, suivant M. Cahours, un composé $C^{28}H^{11}O^{4}Cl$, le *chlorure de benzyle*. Le chlorure de benzyle est un liquide incolore, doué d'une odeur forte, plus pesant que l'eau et bouillant vers 270°. Exposé au contact de l'air, il s'altère promptement, en donnant de l'acide benzilique et de l'acide chlorhydrique.

Hydrobenzyle $C^{28}H^{12}O^{4}$. Ce corps prend naissance dans l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le benzyle (MM. Laurent et Zinin).

Cyanobenzyle $C^{28}H^{10}O^{4},(CyH)^{2}$. Ce corps peut être considéré comme une combinaison d'acide cyanhydrique avec le benzyle (M. Zinin).

D'après MM. Laurent et Zinin, il se produit, dans l'action de l'ammoniaque sur le benzyle, trois corps :

L'*imabenzyle* $C^{28}H^{11}AzO^2$, fusible à 140°, très peu soluble dans l'alcool et dans l'éther.

La *benzilimide* $C^{28}H^{11}AzO^2$, fusible à 130°, plus soluble dans l'alcool et dans l'éther que l'imabenzyle.

Le *benzilam* $C^{28}H^9Az$, fusible à 101°, très soluble dans l'alcool et dans l'éther : il distille sans altération.

ACIDE BENZOÏQUE. $C^{14}H^5O^3,HO$.

On prépare cet acide par plusieurs procédés :

1° L'huile d'amande amère, soumise à des influences oxidantes, se transforme en acide benzoïque : elle subit aussi directement cette même altération par une exposition prolongée à l'air : $C^{14}H^6O^2 + O^2 = C^{14}H^5O^3,HO$.

2° Le chlorure de benzoïle, traité par la potasse, donne du benzoate de potasse dont on peut retirer l'acide benzoïque.

3° La résine du benjoin contient de l'acide benzoïque tout formé; on peut en retirer cet acide par deux procédés différents : dans le premier procédé, on introduit la résine dans une capsule que l'on recouvre d'un dôme en carton; en échauffant la capsule avec précaution, l'acide benzoïque se volatilise et vient se déposer en beaux cristaux nacrés sur les parois du dôme (pl. 38).

Comme, dans cette distillation, on produit une certaine quantité d'huile empyreumatique qui colore les cristaux d'acide benzoïque, on est dans l'habitude de fixer sur la capsule une feuille de papier non collé; l'huile empyreumatique est retenue par le papier, tandis que les vapeurs d'acide benzoïque le traversent et donnent, par leur condensation sur le dôme, des cristaux parfaitement purs.

Ce procédé permet de retirer environ 4 p. 100 d'acide benzoïque de la résine de benjoin.

4° Pour retirer l'acide benzoïque du benjoin, on suit quelquefois un autre procédé qui est fondé sur la solubilité du benzoate de chaux dans l'eau. On fait bouillir du benjoin pendant quelques heures avec un lait de chaux; on filtre et l'on précipite la liqueur par de l'acide chlorhydrique. L'acide benzoïque brut ainsi obtenu est purifié par la distillation ou par des cristallisations réitérées.

5° L'acide hippurique, que l'on trouve principalement dans l'urine des herbivores, se transforme facilement, sous l'influence des acides, en sucre de gélatine et en acide benzoïque, et peut servir à préparer cet acide :

$$\underbrace{C^{18}H^9AzO^6}_{\text{Acide hippurique.}} + 2HO = \underbrace{C^{14}H^5O^3,HO}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Sucre de gélatine.}}$$

L'acide benzoïque peut encore être préparé en faisant bouillir la dissolution d'acide hippurique avec de l'acide sulfurique et du bioxide de manganèse (voy. *acide hippurique*).

L'acide benzoïque est blanc, solide, cristallise en aiguilles hexagonales ; il est sans odeur lorsqu'il est pur, mais lorsqu'on l'a retiré du benjoin il conserve souvent une odeur balsamique ; il rougit la couleur du tournesol ; il entre en fusion à 120° et se sublime à 145°. Il bout à 239°. Sa vapeur a une densité de 4,26, qui correspond à 4 volumes ou 1 équivalent d'acide. Il exige pour se dissoudre 200 parties d'eau froide et 25 d'eau bouillante ; il est très soluble dans l'alcool et l'éther. Sa saveur est brûlante et rappelle celle des huiles essentielles : il est très inflammable.

MM. Barreswil et Boudault ont reconnu qu'en faisant passer des vapeurs d'acide benzoïque sur de la pierre ponce, on les décomposait en acide carbonique et en benzine. D'après M. Cahours, l'acide benzoïque chauffé avec du perchlorure de phosphore, donne naissance à du chlorure de benzoïle.

L'acide benzoïque, traité par l'acide sulfurique anhydre, se transforme, d'après M. Mitscherlich, en acide sulfobenzoïque, qui a pour formule $C^{14}H^{4}O^{3},S^{2}O^{5},2HO$. Cet acide paraît bibasique ; ses cristaux sont incolores, déliquescents ; leur saveur est très acide.

L'acide azotique peut, en réagissant sur l'acide benzoïque, produire un acide correspondant à l'acide sulfobenzoïque, l'*acide nitrobenzoïque* $C^{14}H^{4}(AzO^{4})O^{3},HO$, et un autre acide, l'acide *binitrobenzoïque* $C^{14}H^{3}(AzO^{4})^{2}O^{3},HO$.

L'acide benzoïque, d'après M. Péligot, soumis à l'influence du brome, donne naissance à un acide bromé qu'il a nommé *acide bromobenzoïque*. Cet acide a pour formule $C^{28}H^{11}BrO^{10}$. En soumettant l'acide benzoïque à l'action du chlore, et faisant intervenir la radiation solaire, M. Stenhouse a obtenu trois acides chlorés qui ont pour formules $C^{14}H^{4}ClO^{3},HO$, $C^{14}H^{3}Cl^{2}O^{3},HO$ et $C^{14}H^{2}Cl^{3}O^{3},HO$.

BENZOATES.

Les benzoates alcalins et celui de magnésie sont très solubles dans l'eau et cristallisables. Le benzoate de chaux exige environ 20 fois son poids d'eau pour se dissoudre. Les benzoates de plomb, de baryte et de strontiane sont à peu près insolubles dans l'eau froide. Le benzoate d'ammoniaque est déliquescent ; on l'emploie quelquefois, comme le succinate d'ammoniaque, pour précipiter les sels neutres de sesquioxide de fer et doser ce métal. Lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion, laisse dégager de l'eau, de l'ammoniaque et une substance volatile, le *benzonitrile* $C^{14}H^{5}Az$, qui diffère du benzoate d'ammoniaque par 4 équivalents d'eau.

Les phénomènes que présente la distillation du benzoate de chaux ont été principalement étudiés par MM. Péligot, Mitscherlich et Chancel.

M. Péligot a reconnu que si l'on chauffe avec précaution le benzoate de chaux, il se transforme en carbonate de chaux et en *benzone* $C^{26}H^{10}O^2$.

On voit que la benzone se produit dans les mêmes circonstances que l'acétone, et que, semblable à cette dernière substance, elle diffère de l'acide qui lui a donné naissance par un équivalent d'acide carbonique.

Lorsqu'on distille le benzoate de chaux sur un excès de chaux, on obtient la benzine et un hydrocarbure qui a beaucoup d'analogie avec la naphtaline, dont il présente la composition, mais dont il diffère cependant par quelques propriétés.

Le benzoate de cuivre, soumis à la distillation, a donné à MM. Ettling et Stenhouse un composé blanc et cristallisable qui a pour formule $C^{14}H^5O^2$, et que l'on a nommé *oxide benzoïque*. Ce corps cristallise en prismes rhomboïdaux obliques; fusibles à 70°; d'une odeur agréable. Traité par la potasse, il dégage de l'hydrogène et donne du benzoate de potasse. Le chlore le transforme en $C^{28}H^9ClO^4$.

Action du chlore sur le benzoate de potasse. Lorsqu'on fait passer lentement un courant de chlore dans une solution de benzoate de potasse fortement alcaline, il se forme du chlorure de potassium, il se dégage de l'acide carbonique et l'on obtient un nouvel acide chloré, l'*acide nicéique monochloré* qui ne diffère de l'hydrate de phényle de M. Laurent que par la substitution d'un équivalent de chlore à un équivalent d'hydrogène et la fixation de 2 équivalents d'oxigène (Saint-Evre).

Acide nicéique monochloré $C^{12}H^5ClO^4$. Il fond à 150° et bout à 215°; sa densité est de 1,29. Il forme des cristaux prismatiques groupés en choux-fleurs. M. Saint-Evre a obtenu l'éther chloronicéique et la chloronicéamide. L'acide chloronicéique, soumis à l'action de l'acide azotique fumant, donne naissance à deux produits :

1° L'*acide chloronicéique nitrogéné* $C^{10}H^4Cl(AzO^4)O^4$.

2° Un acide qui a pour formule $C^{10}H^4(AzO^4)ClO^4$.

Quand on distille le chloronicéate de baryte en présence d'un excès de baryte, il passe d'abord un liquide qui a pour formule $C^{10}H^5Cl$; c'est le *nicène monochloré*. En chauffant davantage, une décomposition secondaire se manifeste; il passe à la distillation un corps qui se condense à l'état solide dans le col de la cornue et qui a pour formule $C^{20}H^{12}$. Cet hydrogène carboné a reçu le nom de *paranicène*.

Le nicène monochloré et le paranicène, traités par l'acide azotique fumant, sont transformés en nicène nitromonochloré et paranicène nitré. Ces deux corps, traités par le sulfhydrate d'ammoniaque, donnent la chloronicine et la paranicine.

La *chloronicine* $C^{10}H^6ClAz$ est un alcaloïde solide, soluble dans l'éther, dans les acides chlorhydrique, azotique, acétique, oxalique, étendus; pré-

cipitable par l'ammoniaque et les autres bases, mais dépourvu de toute réaction alcaline, altérable à l'air et à la lumière.

La *paranicine* $C^{20}H^{13}Az$ est un alcaloïde solide, sans reaction alcaline, soluble dans l'éther, donnant naissance à des sels solubles et cristallisables avec des acides chlorhydrique, azotique, acétique étendus. L'ammoniaque la précipite sous la forme de flocons jaunes (M. Saint-Evre).

ÉTHER BENZOÏQUE. $C^4H^5O,C^{14}H^5O^3$.

On peut préparer l'éther benzoïque, 1° en distillant un mélange de 4 parties d'alcool, 2 parties d'acide benzoïque et de 11 parties d'acide chlorhydrique concentré ; 2° en chauffant légèrement un mélange à volumes égaux de chlorure de benzoïle et d'alcool absolu ; il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'éther benzoïque qu'on précipite en ajoutant de l'eau à la liqueur.

L'éther benzoïque est liquide, incolore, oléagineux, insoluble dans l'alcool et l'éther ; d'une densité de 1,053 ; sa densité de vapeur est de 5,407 ; il bout à 209°.

Cet éther, soumis à l'influence du chlore, donne de l'éther chlorhydrique et du chlorure de benzoïle.

Il existe un *éther benzoïque de l'esprit de bois* ou *benzoate de méthylène*, qui a pour formule $C^2H^3O,C^{14}H^5O^3$. Cet éther s'obtient soit en distillant un benzoate avec du sulfate de méthylène C^2H^3O,SO^3, soit en chauffant un mélange de 2 parties d'acide benzoïque, 1 partie d'acide sulfurique et 1 partie d'esprit de bois.

Ce dernier éther est oléagineux, d'une odeur qui rappelle celle des amandes amères ; il est plus lourd que l'eau ; il bout à 108°. Sa densité de vapeur est de 4,75.

L'*éther benzoïque de l'huile de pomme de terre* ou *benzoate d'amylène* $C^{10}H^{11}O,C^{14}H^5O^3$ s'obtient en distillant 1 partie d'huile de pomme de terre et 2 parties d'acide sulfurique avec du benzoate de potasse. Cet éther est liquide et bout entre 252 et 254°.

BENZAMIDE. $C^{14}H^5O^2,AzH^2$.

En admettant dans cette substance la préexistence du composé AzH^2, qui paraît dans bien des cas se comporter comme un corps simple, et auquel on a donné le nom d'*amidogène*, la benzamide devient un amidure de benzoïle correspondant au chlorure.

On voit de plus que la benzamide ne diffère du benzoate d'ammoniaque $AzH^3,HOC^{14}H^5O^3$ que par 2 équivalents d'eau, et qu'on peut, en conséquence, la considérer comme une véritable amide.

La benzamide a été découverte par MM. Liebig et Wœhler. On peut la

préparer par différents procédés : on l'obtient ordinairement en traitant le chlorure de benzoïle par l'ammoniaque $C^{14}O^5O^2Cl + AzH^3 = HCl + C^{14}H^5O^2,AzH^2$; elle prend aussi naissance par l'action de l'acide plombique sur l'acide hippurique.

La benzamide cristallise en prismes droits rhomboidaux fusibles à 115°, volatiles, plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide ; elle est décomposée par les acides et les alcalis en acide benzoique et en ammoniaque.

M. Laurent a reconnu que la benzamide, traitée par le brome, donnait un composé qui a pour formule $C^{14}H^7O^2AzBr^2$. Le brome ne fait donc que s'ajouter à la benzamide.

BENZONITRILE. $C^{14}H^5Az$.

Le benzonitrile s'obtient de trois manières différentes :

1° Par la distillation du benzoate d'ammoniaque seul ou en présence de la baryte ;

2° Par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur le benzoate d'ammoniaque ou sur la benzamide ;

3° Par l'action du perchlorure de phosphore sur la benzamide.

Le benzonitrile est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il bout à 191°. Sa densité de vapeur est de 3,61. La formule $C^{14}H^5Az$ représente 4 volumes de vapeur de benzonitrile. Les acides et les alcalis hydratés transforment le benzonitrile en benzoate d'ammoniaque en fixant sur cette substance 4 équivalents d'eau :

$$C^{14}H^5Az + 4HO = AzH^3,HO,C^{14}H^5O^3.$$

Le benzonitrile, mis en contact avec l'hydrogène sulfuré, en absorbe 2 équivalents et forme un composé découvert par M. Cahours, la *benzamide sulfurée* $C^{14}H^7AzS^2$, qui cristallise en longues aiguilles d'un jaune de soufre et qui présente un aspect satiné.

BENZIMIDE. $C^{28}H^{11}AzO^4$.

Cette substance, découverte par M. Laurent, est blanche et pulverulente ; elle existe dans l'essence d'amande brute. Elle est au benzoate acide d'ammoniaque ce que le benzonitrile est au benzoate neutre d'ammoniaque.

BENZONE. $C^{26}H^{10}O^2$.

La benzone est solide, insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et très soluble dans l'éther ; elle cristallise en gros prismes transparents de 2 à 3 centimètres de longueur et d'une teinte légèrement ambrée. Elle

fond à 46° en une huile épaisse qui ne se solidifie que par l'agitation ; elle entre en ébullition à 315°, et distille complétement et sans altération à cette température. Sa vapeur brûle avec une flamme éclairante. Elle a une odeur éthérée agréable. A chaud, l'acide azotique fumant l'attaque et la transforme en un corps huileux épais, restant longtemps liquide à froid, soluble dans l'éther et se déposant de sa solution éthérée sous la forme d'une poudre cristalline, légèrement jaunâtre. Ce corps est la *benzone binitrée* $C^{26}H^{8}(AzO^{4})^{2}O^{2}$. Traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, la benzone binitrée donne un alcaloïde, la *flavine*, qui a pour formule $C^{26}H^{12}Az^{2}O^{2}$.

Sous l'influence de la chaux potassée, la benzone se dédouble et donne, à une température voisine de 260°, du benzoate de potasse et de la benzine, sans dégager de l'hydrogène.

BENZINE. $C^{12}H^{6}$.

On donne souvent à cette substance le nom de *benzène*, *benzole*, *phène*, etc.

La benzine se produit en décomposant le benzoate de chaux par la chaleur (M. Péligot) et en chauffant 1 partie d'acide benzoïque et 3 parties d'hydrate de chaux (Mitscherlich) : elle prend naissance dans la distillation d'un grand nombre de matières organiques, principalement dans celle des huiles grasses.

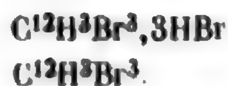
La benzine est limpide, incolore, d'une saveur sucrée, d'une odeur agréable et éthérée. Sa densité est de 0,85 ; sa densité de vapeur est de 2,378 : elle bout à 86°. Lorsqu'on l'expose à un froid de 0°, elle se solidifie en cristallisant ; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

La benzine, traitée par le chlore, sous l'influence de la lumière solaire, donne naissance à du chlorure de benzine $C^{12}H^{6}Cl^{6}$. Ce composé cristallise en prismes droits aplatis ; il fond à 140° et bout à 288°. Sa véritable formule paraît être $C^{12}H^{3}Cl^{3},3HCl$; car, lorsqu'on le fait chauffer avec un alcali, il se décompose de la manière suivante :

$$C^{12}H^{3}Cl^{3},3HCl + 3MO = 3HO + 3MCl + \underbrace{C^{12}H^{3}Cl^{3}}_{\text{benzine trichlorée}}$$

La benzine trichlorée est huileuse, incolore, sa densité à 7° est de 1,447. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; elle bout à 210°. Sa densité de vapeur est de 6,37.

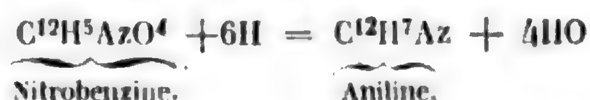
Le brome agit sur la benzine comme le chlore et donne naissance aux deux produits suivants :



$$C^{12}H^{3}Br^{3},3HBr$$
$$C^{12}H^{3}Br^{3}.$$

L'acide azotique fumant attaque la benzine et produit un composé azoté que M. Mitscherlich a nommé *nitrobenzine* : $C^{12}H^5AzO^4$.

La nitrobenzine est liquide, d'une odeur de cannelle et d'amande amère. Sa densité à 15° est de 1,209 ; elle bout à 213°. Sa densité de vapeur est de 4,40. Lorsqu'on expose au froid la nitrobenzine, elle se solidifie en aiguilles cristallines. La nitrobenzine, soumise à l'influence de l'hydrogène naissant, se transforme en aniline :



$$\underbrace{C^{12}H^5AzO^4}_{\text{Nitrobenzine.}} + 6H = \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} + 4HO$$

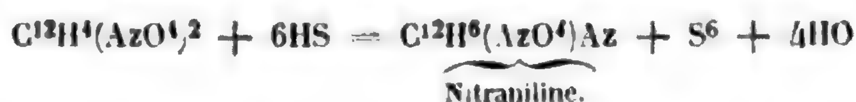
M. Hoffmann se fonde sur cette réaction remarquable pour constater la présence de la benzine même lorsqu'elle est mélangée à un autre carbure d'hydrogène ; il forme d'abord la nitrobenzine ; il met cette substance en présence de l'eau acidulée par l'acide sulfurique et du zinc en grenailles ; il se forme de l'aniline qui jouit de la propriété de se colorer en pourpre violet sous l'influence du chlorure de chaux.

L'acide sulfhydrique transforme très facilement la nitrobenzine en aniline. Il se dépose du soufre dans cette réaction :

$$C^{12}H^5AzO^4 + 6HS = S^6 + C^{12}H^7Az + 4HO.$$

M. Deville a reconnu qu'en faisant agir de l'acide azotique fumant sur la nitro-benzine, on obtenait de la bi-nitrobenzine $C^{12}H^4(AzO^4)^2$ qui est solide et cristallisable.

En soumettant la bi-nitrobenzine à l'action de l'acide sulfhydrique, MM. Muspratt et Hoffmann ont obtenu la nitraniline :



$$C^{12}H^4(AzO^4)^2 + 6HS = \underbrace{C^{12}H^6(AzO^4)Az}_{\text{Nitraniline.}} + S^6 + 4HO$$

Si on prolonge l'action du sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient un nouvel alcaloïde, découvert par M. Zinin, la *semibenzidame*.

La nitrobenzine, soumise à l'action de la potasse dissoute dans l'alcool, donne un nouveau corps $C^{12}H^5Az^2$ que M. Mitscherlich nomme *azobenzide*. D'après M. Zinin, il se produit dans cette réaction de l'aniline et un corps cristallisable $C^{12}H^5AzO$ qu'il désigne sous le nom d'*azoxibenzine*.

L'azobenzide se présente en cristaux rouges qui fondent à 65° et se volatilisent à 193°. Lorsqu'on fait agir du sulfhydrate d'ammoniaque sur une dissolution alcoolique d'azobenzide, on obtient, d'après M. Zinin, une nouvelle base qu'il a nommée *benzidine* et qui a pour formule $C^{12}H^6Az$.

La benzidine cristallise en paillettes d'un blanc argenté ; peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther ; fusibles à 108°. Elle forme avec les acides des sels cristallisés.

La benzine, soumise à l'action de l'acide sulfurique anhydre, donne

d'abord une substance cristalline neutre $C^{12}H^5SO^2$ que M. Mitscherlich a nommée *sulfobenzine* et dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène de la benzine se trouve remplacé par 1 équivalent d'acide sulfureux. Il se produit en même temps dans cette réaction un acide *sulfobenzinique* $C^{12}H^6,(SO^3)^2$. M. Mitscherlich a reconnu que cet acide en se combinant aux bases perdait 1 équivalent d'eau ; les sulfobenzinates ont alors pour formule générale $MO,C^{12}H^5S^2O^5$.

ACIDE NITROBENZOÏQUE. $C^{14}H^4(AzO^4)O^3,HO$.

L'acide nitrobenzoïque a été découvert par M. G.-J. Mulder. Il s'obtient en traitant l'acide benzoïque par l'acide azotique fumant. L'acide nitrobenzoïque est cristallisable ; peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. Il fond à 127° et se sublime ensuite en longues aiguilles blanches. Sa vapeur est piquante et provoque la toux.

Traité par le perchlorure de phosphore à chaud, l'acide nitrobenzoïque donne du *chlorure de benzoïle nitré* $C^{14}H^4(AzO^4)O^2,Cl$ (Cahours).

Le chlorure de benzoïle nitré est un liquide jaunâtre, insoluble dans l'eau, plus dense que ce liquide, il bout entre 265 et 268°. Exposé à l'air humide, il s'altère peu à peu et donne de l'acide chlorhydrique et de beaux cristaux d'acide nitrobenzoïque.

Les *nitrobenzoates* sont généralement solubles dans l'eau et dans l'alcool, et cristallisables. Ils font explosion lorsqu'on les chauffe et donnent de la nitrobenzine par une chaleur modérée.

M. E. Kopp a obtenu l'*éther nitrobenzoïque* qui a pour formule $C^4H^5O, C^{14}H^5(AzO^4)O^3$. Cet éther est solide, incolore, il cristallise en prismes rhomboïdaux droits. Il fond à 47° et bout à 296.

En faisant agir le sulfhydrate d'ammoniaque sur l'acide nitrobenzoïque, M. Zinin a obtenu un nouvel acide azoté qu'il a nommé *acide benzamique* qui a pour formule $C^{14}H^6AzO^3,Ho$.

NITROBENZAMIDE. $C^{14}H^6Az^2O^6$.

Cette substance, découverte par M. Field, en décomposant par la chaleur le nitrobenzoate d'ammoniaque, peut être obtenue plus facilement avec l'éther nitrobenzoïque et l'ammoniaque. M. Cahours l'a obtenue aussi en traitant le chlorure de benzoïle nitré par l'ammoniaque :

$$C^4H^5O,C^{14}H^4(AzO^4)O^3 + H^3Az = HO + C^4H^6O,HO + HO + C^{14}H^6Az^2O^6.$$

La nitrobenzamide est insoluble à froid ; elle cristallise par le refroidissement de sa solution bouillante en belles aiguilles jaunes.

La nitrobenzamide dissoute dans l'eau et traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, donne un dépôt de soufre et de la *carbanilamide* ou *ure*

anilamique, qui est représentée par du carbonate double d'aniline et d'ammoniaque, moins 4 équivalents d'eau. Ce passage remarquable d'un corps de la série benzoïque à la série anilique, a été signalé par M. Chancel.

La carbanilamide cristallise en beaux prismes aplatis, incolores, d'une saveur nitrée, fusibles à 72°, solubles dans l'eau sans altération. Les alcalis hydratés en séparent successivement de l'ammoniaque et de l'aniline.

La carbanilamide se dissout dans les acides et présente tous les caractères d'une véritable base. D'après M. Chancel, elle serait identique avec la *flavine*.

Lorsqu'on traite la carbanilamide par la chaux potassée, elle se décompose d'abord en *carbanilate de potasse* et en ammoniaque. Si on continue l'action, le carbanilate forme du carbonate de potasse et de l'aniline.

Le carbanilate de potasse, traité par l'acide acétique, donne des cristaux orangés d'*acide carbanilique* pur. Cet acide est isomère avec l'acide benzamique de M. Zinin et avec l'acide anthranilique de M. Fritszche.

La carbanilamide appartient à une classe de corps de même ordre que les amides : M. Hoffmann a découvert l'*oxanilamide* parmi les produits de la réaction de l'acide chlorhydrique sur la cyaniline.

ACIDE BINITROBENZOÏQUE. $C^{14}H^3(AzO^4)^2O^3,HO$.

Cet acide a été obtenu par M. Cahours en traitant l'acide benzoïque par 15 ou 20 fois son poids d'un mélange à parties égales d'acide sulfurique de Nordhausen et d'acide azotique fumant.

L'acide binitrobenzoïque cristallise en lames miroitantes ou en prismes raccourcis très brillants, suivant la concentration de la liqueur et la rapidité du refroidissement. Cet acide fond à une température peu élevée ; chauffé doucement, il se sublime sans éprouver d'altération. L'eau n'en dissout que des traces à froid : elle en dissout plus à la température de l'ébullition. L'alcool et l'éther dissolvent, surtout à chaud, l'acide binitrobenzoïque.

M. Cahours a obtenu l'*éther binitrobenzoïque* $C^4H^5O,C^{14}H^3(AzO^4)^2O^3$ en dissolvant à saturation l'acide binitrobenzoïque dans de l'alcool concentré et bouillant. Cet éther cristallise en aiguilles déliées et très brillantes, à peine colorées en jaune.

L'acide binitrobenzoïque forme, avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels solubles et cristallisables qui s'obtiennent directement en saturant l'acide par ces bases.

AMYGDALINE.

Cette substance a été découverte par MM. Robiquet et Boutron. Pour la préparer, on écrase les amandes dans un mortier, on les comprime pour en extraire l'huile fixe et on traite ensuite le *son* ou le *tourteau* qui en résulte, par de l'alcool bouillant à 94°. La dissolution alcoolique est évaporée et soumise à la fermentation qui détruit le sucre; on évapore alors la liqueur et on fait cristalliser l'amygdaline dans l'alcool.

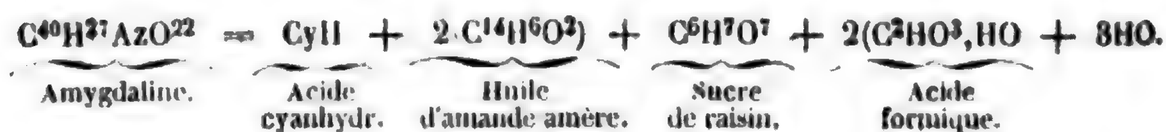
L'amygdaline cristallise en paillettes soyeuses; elle est peu soluble dans l'alcool froid, soluble au contraire dans l'alcool bouillant, elle se dissout facilement dans l'eau et retient une quantité d'eau d'hydratation qui est environ de 10,57 p. 100. L'amygdaline peut être obtenue à l'état anhydre quand on la chauffe à 120°. Lorsqu'elle se dépose de sa dissolution aqueuse, elle a pour formule $C^{40}H^{27}AzO^{22},6HO$. En présence de l'acide sulfurique, elle devient $C^{40}H^{27}AzO^{22},2HO$. Les alcalis transforment l'amygdaline en un acide non azoté qui a été nommé *acide amygdalique*, et dégagent, en outre, de l'ammoniaque. L'acide amygdalique a pour formule $C^{40}H^{26}O^{24},HO$.

Les corps oxidants, tels que le bi-oxide de manganèse, l'acide azotique et l'acide sulfurique, décomposent l'amygdaline en produisant de l'ammoniaque, de l'essence d'amande amère, de l'acide benzoïque et de l'acide formique. Le permanganate de potasse forme avec l'amygdaline du benzoate et du cyanate de potasse.

L'acide chlorhydrique fumant colore en jaune l'amygdaline; il se dépose une grande quantité de matière noire et pulvérulente; la solution retient du sel ammoniac et de l'acide formobenzoïlique. M. Wœhler a obtenu l'*éther amygdalique* en faisant tomber goutte à goutte dans le gaz chlorhydrique un mélange épais d'alcool et d'amygdaline.

ÉMULSINE. — SYNAPTASE.

La synaptase est, comme nous l'avons dit, le ferment qui transforme l'amygdaline en huile d'amande amère. D'après MM. Liebig et Wœhler, cette transformation peut être représentée par la formule suivante :



La synaptase est blanche ou d'un blanc jaunâtre, présentant l'aspect de la gomme, sans saveur, d'une odeur légère. L'alcool la précipite de sa dissolution aqueuse, mais sans lui ôter, comme à l'albumine, la propriété de se redissoudre dans l'eau. Elle est aussi précipitée par le tannin, les

eaux de chaux, de baryte et de strontiane; elle se distingue surtout de l'albumine en ce qu'elle produit avec l'acide chlorhydrique concentré une dissolution incolore.

La synaptase, même après plusieurs dissolutions dans l'eau et plusieurs précipitations par l'alcool, laisse une cendre qui contient du phosphate de chaux. Dans l'état d'impureté où on la connaît et abstraction faite des parties inorganiques qu'elle contient, sa composition correspond, d'après M. Ortloff, à la formule suivante: $C^{20}H^{25}Az^{2}O^{32}$.

La synaptase cesse d'agir sur l'amygdaline lorsqu'elle a été coagulée par la chaleur ou par l'alcool.

Elle existe non seulement dans les amandes amères, mais encore dans les amandes douces; aussi sent-on vivement une odeur prussique lorsqu'on frotte le blanc d'une amande douce avec de l'amygdaline. D'après M. Ortloff, la synaptase ne contient pas de soufre, et, sous ce rapport, elle diffère de l'albumine dans laquelle il en existe toujours une petite quantité.

Il résulte des expériences que l'on doit à M. Bernard que le suc gastrique modifie la synaptase et l'empêche d'agir sur l'amygdaline.

M. Bernard prit en effet deux jeunes chiens à jeun, fit la section des nerfs pneumogastriques sur l'un d'eux, ingéra dans l'estomac de ces animaux une même dose de synaptase, et une demi-heure après il administra de l'amygdaline. Le chien qui avait les pneumogastriques coupés, et chez lequel par conséquent la sécrétion du sucre gastrique était arrêtée, mourut au bout de peu de temps avec tous les symptômes d'un empoisonnement par l'acide prussique, tandis que l'autre chien, chez lequel la sécrétion du suc gastrique avait continué, vécut sans éprouver d'accidents sensibles.

HUILE DE CANNELLE. — HYDRURE DE CINNAMYLE. $C^{18}H^{8}O^{2}$.

On peut retirer de l'huile de cannelle une substance qui a quelque analogie avec l'huile essentielle d'amande amère, et qui a été nommée *hydrure de cinnamyle*. L'huile de cannelle du commerce ne paraît pas être une substance pure, elle contient deux huiles différentes. Pour en retirer l'huile qui se comporte comme un hydrure, on doit traiter l'huile du commerce par un excès d'acide azotique, il se forme une combinaison cristalline d'huile de cannelle et d'acide azotique qui a pour formule $C^{18}H^{8}O^{2},AzO^{5}$; cette combinaison est décomposable par l'eau et donne l'hydrure de cinnamyle pur.

Cette substance est liquide, de consistance huileuse. Lorsqu'on la soumet à l'influence d'un corps oxidant, ou même à l'action de l'oxigène, elle donne naissance à un acide cristallin qui a été nommé *acide cinnamique* : $C^{18}H^{8}O^{2} + O^{2} = C^{18}H^{7}O^{3},HO$. L'essence de cannelle est attaquée

par le chlore et produit un composé chloré qui a été nommé par MM. Dumas et Péligot *Chlorocinnose* $C^{18}H^4Cl^4O^2$. Ces chimistes pensent qu'il existe un chlorure de cinnamyle $C^{18}H^7O^2Cl$ correspondant au chlorure de benzoïle dont la formation précède celle du chlorocinnose ; ce dernier corps ne serait alors qu'un produit secondaire.

On a trouvé dans le baume du Pérou, une substance cristalline isomérique avec l'huile de cannelle pure. Cette substance correspond à la benzoïne, elle a pour formule $C^{18}H^8O^2$ (Fremy).

CINNHYDRAMIDE. $C^{54}H^{24}Az^2$.

L'ammoniaque se combine avec l'essence de cannelle et forme un composé, la cinnhydramide $C^{54}H^{24}Az^2$, découvert par M. Laurent. Elle est solide, cristalline. Traitée par l'hydrogène sulfuré, elle donne le *thiocinnol* $C^{18}H^8S^2$.

ACIDE CINNAMIQUE. $C^{18}H^7O^3,HO$.

Cet acide occupe dans la série cinnamique la place qu'occupe l'acide benzoïque dans la série benzoïque ; il est le produit de l'oxidation de l'hydrure de cinnamyle.

Mais cet acide ne se prépare jamais par l'oxidation de l'huile de cannelle. On a découvert récemment dans les baumes de Tolu et du Pérou une substance liquide, la *cinnaméïne*, qui se transforme avec la plus grande facilité en acide cinnamique, sous l'influence des alcalis; cette réaction a permis de préparer de grandes quantités d'acide cinnamique, et c'est depuis cette époque que l'étude de l'acide cinnamique a pu être faite d'une manière aussi complète que celle de l'acide benzoïque (Fremy.)

Pour obtenir l'acide cinnamique au moyen du baume du Pérou, on fait chauffer ce baume avec un excès de potasse qui forme du cinnamate de potasse : la masse est reprise par l'eau qui dissout le cinnamate de potasse et une petite quantité de résine combinée à la potasse ; on traite la liqueur bouillante et suffisamment étendue d'eau par un excès d'acide qui précipite la résine, tandis que l'acide cinnamique reste en dissolution dans l'eau bouillante et se dépose en aiguilles blanches et nacrées par le refroidissement. On peut encore préparer facilement l'acide cinnamique, en faisant chauffer le baume du Pérou avec de la chaux, qui forme un résinate de chaux insoluble et du cinnamate de chaux soluble. Ce sel, décomposé par un acide, donne de l'acide cinnamique pur.

L'acide cinnamique se dépose d'une dissolution aqueuse en lames nacrées : il cristallise dans l'alcool en prismes très consistants, peu solubles

dans l'eau froide : cet acide fond à 129° et bout vers 300°. Il présente une certaine analogie avec l'acide benzoïque, avec lequel il pourrait être facilement confondu, mais on l'en distingue en ce qu'il donne de l'huile essentielle d'amande amère, quand on le fait bouillir avec une dissolution d'acide chromique, tandis que l'acide benzoïque n'en produit aucune trace.

L'acide cinnamique, distillé avec la chaux ou la baryte, donne naissance à du *cinnamène*. Lorsqu'on soumet à l'influence du chlore un mélange d'acide cinnamique et de soude, on forme l'*acide chlorocinnamique* $C^{18}H^6ClO^3,HO$. Si la température venait à s'élever, il se produirait de l'acide chlorobenzoïque $C^{14}H^4ClO^3,HO$.

L'acide azotique fumant transforme l'acide cinnamique en *acide nitrocinnamique* $C^{18}H^6(AzO^4)O^3,HO$, qui est solide et cristallisable. Sous l'influence d'un excès d'acide azotique, il se forme de l'acide benzoïque et de l'huile d'amande amère.

Les corps oxidants, tels que l'acide plombique, l'acide chromique, transforment l'acide cinnamique en huile d'amande amère et en acide benzoïque. On voit que l'acide cinnamique peut dans quelques cas reproduire les corps de la série benzoïque.

L'acide cinnamique, sous l'influence de l'acide sulfurique fumant, donne, d'après M. Herzog, l'*acide sulfocinnamique* $C^{18}H^7O^3,(SO^3)^2,HO$.

Les cinnamates correspondent aux benzoates par leur composition. L'acide cinnamique est monobasique.

On a obtenu les deux éthers suivants :

L'*éther cinnamique de l'alcool* $C^4H^5O,C^{18}H^7O^3$, liquide, d'une densité de 1,26 à 0°, bouillant à 162°. Traité par l'acide azotique, il se transforme en *éther nitrocinnamique* (E. Kopp).

L'*éther cinnamique de l'esprit de bois* $C^2H^3O,C^{18}H^7O^3$, liquide, d'une densité de 1,106, bouillant à 141°.

L'acide cinnamique, soumis à l'influence du perchlorure de phosphore, donne du *chlorure de cinnamyle* et du chloroxide de phosphore.

Le chlorure de cinnamyle $C^{18}H^6O^2,Cl$ est un liquide légèrement ambré, bouillant entre 260° et 262°. Sa densité est de 1,207 à la température de 16°. Exposé au contact de l'air humide, il s'altère promptement en donnant de l'acide chlorhydrique et des cristaux d'acide cinnamique.

Lorsqu'on verse de l'alcool sur ce composé, il se forme de l'éther cinnamique. Traité par le gaz ammoniac, il donne une substance blanche, la *cinnamamide* soluble dans l'eau, et se déposant, par le refroidissement, sous forme d'aiguilles déliées. Le chlorure de cinnamyle produit, par son contact avec l'aniline, une substance solide, soluble dans l'alcool à chaud, fusible à une température peu élevée, volatile sans décomposition ; c'est la *cinnanilide* $C^{30}H^{13}AzO^2$.

Enfin, distillé avec du cyanure de potassium, le chlorure de cinnamyle donne le *cyanure de cinnamyle* $C^{18}H^{6}O^{2}Cy$.

CINNAMÈNE. $C^{16}H^{8}$.

Le cinnamène est quelquefois nommé *styrol*, parce qu'il se produit dans la distillation du styrax : on le trouve encore dans les produits de la distillation du sang-dragon, du cinnamate de cuivre (M. E. Kopp) ou dans la distillation sèche de 1 partie d'acide cinnamique et de 4 parties de baryte. L'acide cinnamique, soumis à une température d'un rouge sombre, donne aussi une grande quantité de cinnamène (M. Hempel).

Le cinnamène est liquide, incolore, très fluide; son odeur est aromatique et pénétrante; sa saveur est brûlante et poivrée, sa densité à 15° est de 0,928; il bout à 146°; il ne se solidifie pas à —20°.

Traité par l'acide azotique fumant, le cinnamène donne un composé cristallin, le *nitrocinnamène*, qui a pour formule $C^{16}H^{7}(AzO^{4})$.

Le cinnamène se combine au chlore et forme un chlorure $C^{16}H^{8},Cl^{2}$ qui, distillé sur de la chaux ou de la potasse, produit du *cinnamène chloré* $C^{16}H^{7}Cl$.

Il existe également un *bromure de cinnamène* $C^{16}H^{8}Br^{2}$ qui, sous l'influence d'une dissolution alcoolique de potasse, produit le *cinnamène bromé* $C^{16}H^{7}Br$.

MM. Blyth et Hoffmann ont reconnu qu'en enfermant le cinnamène dans une petite ampoule de verre que l'on chauffe ensuite à 200° environ, on le transformait en un carbure d'hydrogène solide et isomérique qui a reçu le nom de *métacinnamène*. Le métacinnamène a été nommé *métastyrol* ou *draconyle* : il produit du cinnamène par la distillation.

MM. Glénard et Boudault ont trouvé le métacinnamène dans les produits de la distillation du sang-dragon.

ESSENCE D'ANIS. $C^{20}H^{12}O^{2}$.

L'essence d'anis brute contient deux substances différentes : l'une est liquide, l'autre solide. Pour obtenir l'huile solide, on commence par presser entre des doubles de papier, l'huile brute que l'on purifie ensuite par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

L'huile solide ainsi obtenue est blanche, fusible à 18° ; elle entre en ébullition à la température de 224° ; elle est volatile sans décomposition.

Lorsqu'on la soumet à l'influence du brome, elle donne naissance, d'après M. Cahours, à un composé cristallisable $C^{20}H^{9}Br^{3}O^{2}$ dans lequel 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 3 équivalents de brome. Cette dernière substance est incolore, inodore, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'éther.

L'acide sulfurique, l'acide phosphorique, certains chlorures anhydres transforment l'essence d'anis en un composé isomérique que M. Cahours a nommé *anisoïne*.

L'action de l'acide azotique sur l'essence d'anis présente un grand intérêt : les produits qui en résultent ont été examinés par M. Cahours.

En traitant l'essence d'anis par l'acide azotique étendu, il se forme une substance brune, liquide, qui a été nommée *hydrure d'anisyle* et qui a pour formule $C^{16}H^{8}O^{4}$.

Si l'acide azotique est plus concentré, il se forme successivement de l'*acide anisique* et de l'*acide nitranisique*.

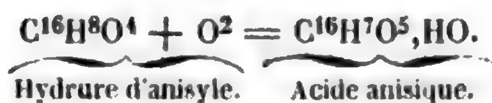
ANISOÏNE. $C^{20}H^{12}O^{2}$.

Cette substance est isomère avec l'essence d'anis. Elle est solide, blanche, inodore, fusible à une température supérieure à 100°, plus pesante que l'eau, insoluble dans ce liquide, à peine soluble dans l'alcool, même à chaud, plus soluble dans l'éther et dans les huiles volatiles. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré et la liqueur prend une coloration d'un beau rouge; elle cristallise par l'évaporation spontanée de sa dissolution éthérée.

HYDRURE D'ANISYLE. $C^{16}H^{7}O^{4},H$.

Cette substance, que l'on obtient par l'action de l'acide azotique étendu sur l'essence d'anis, doit être lavée avec une dissolution alcaline faible et rectifiée dans un courant d'acide carbonique.

L'hydrure d'anisyle est représenté par la formule $C^{16}H^{7}O^{4},H$; il présente quelque analogie avec l'hydrure de benzoïle (huile d'amande amère); sous l'influence de l'oxigène ou des composés oxigénants, il se transforme en acide anisique :



$$\underbrace{C^{16}H^{8}O^{4}}_{\text{Hydrure d'anisyle.}} + O^{2} = \underbrace{C^{16}H^{7}O^{5},HO.}_{\text{Acide anisique.}}$$

L'hydrure d'anisyle pur est un liquide pesant, d'une densité de 1,09, d'une odeur aromatique, d'une saveur brûlante. L'eau en dissout une faible proportion ; l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Il bout entre 253 et 255°.

L'ammoniaque caustique le transforme, par un contact prolongé, en une substance, l'*anishydramide*, qui est analogue à la salhydramide.

L'anishydramide $C^{48}H^{24}AzO^{6}$, traitée par l'hydrogène sulfuré, se transforme en *thianisylol* $C^{16}H^{8}S^{2}O^{2}$.

L'anishydramide est une substance solide, incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther à chaud.

CHLORURE D'ANISYLE $C^{16}H^{7}O^{4},Cl$.

Le chlore transforme l'hydrure d'anisyle en chlorure d'anisyle. Cette substance se forme encore par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide anisique. Le chlorure d'anisyle est liquide, incolore; son odeur est très forte. Sa densité est de 1,261, à la température de 15°. Il bout à 262°. Au contact de l'air humide, il se décompose en acide chlorhydrique et en *acide anisique*. L'alcool le transforme en *éther anisique;* l'esprit de bois en *anisate de méthylène;* l'ammoniaque en *anisamide* et l'aniline en *anisanilide*.

BROMURE D'ANISYLE. $C^{16}H^{7}O^{4},Br$.

Le bromure d'anisyle se produit par l'action du brome sur l'hydrure d'anisyle. Il est solide, cristallisé en aiguilles blanches, soyeuses : il est volatil sans décomposition.

ACIDE ANISIQUE. $C^{16}H^{7}O^{5},HO$.

Cet acide est le produit de l'oxidation de l'hydrure d'anisyle : il prend naissance lorsqu'on traite l'huile d'anis concrète par l'acide azotique faible : aussi accompagne-t-il toujours l'hydrure d'anisyle. La potasse en fusion décompose l'hydrure d'anisyle, dégage de l'hydrogène et forme de l'anisate de potasse.

L'acide anisique prend encore naissance par l'action de l'acide azotique sur les essences de badiane et d'estragon. L'acide anisique ressemble beaucoup à l'acide benzoïque; il cristallise en aiguilles incolores et satinées, fusibles à 175° et volatiles sans décomposition, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool et l'éther.

Les anisates correspondent aux benzoates, cinnamates et salicylates. Les anisates alcalins et terreux sont solubles et cristallisables; ceux de plomb, de mercure et d'argent sont insolubles dans l'eau à froid, mais se dissolvent en petite quantité dans l'eau bouillante.

ÉTHER ANISIQUE. $C^{4}H^{5}O,C^{16}H^{7}O^{5}$.

L'éther anisique s'obtient en faisant passer de l'acide chlorhydrique sec dans une dissolution d'acide anisique dans l'alcool absolu. Cet éther est liquide, incolore, d'une odeur analogue à celle de l'essence d'anis, d'une saveur chaude et aromatique. Il est plus pesant que l'eau et bout à la température de 250° à 255°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

ANISATE DE MÉTHYLÈNE. $C^2H^3O,C^{16}H^7O^5$.

On produit cet éther en soumettant à la distillation un mélange de 2 parties d'esprit de bois anhydre, 1 partie d'acide anisique cristallisé et 1 partie d'acide sulfurique concentré. Il cristallise en larges écailles blanches et brillantes, fusibles entre 46 et 47°; il bout à une température élevée et distille sans altération. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Son odeur est suave; sa saveur chaude et brûlante.

ACIDE CHLORANISIQUE. $C^{16}H^6ClO^5,HO$.

Sous l'influence du chlore, l'acide anisique donne l'*acide chloroanisique* $C^{16}H^6ClO^5,HO$ qui cristallise en aiguilles fines d'un grand éclat.

L'acide chloranisique est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther : il fond à 176° et distille sans altération. Il forme avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels cristallisables Cet acide chloré produit un éther solide et cristallin $C^4H^5O,C^{16}H^6ClO^5$, qu'on peut obtenir aussi par l'action du chlore sec sur l'éther anisique pur. On connaît aussi un *éther chloranisique de l'esprit de bois* $C^2H^3O,C^{16}H^6ClO^5$.

ACIDE BROMANISIQUE. $C^{16}H^6BrO^5,HO$.

L'acide bromanisique se forme par l'action directe du brome sur l'acide anisique. Il cristallise en aiguilles blanches très brillantes, fusibles à 204° environ. L'eau n'en dissout qu'une faible proportion. Il se dissout dans l'éther et l'alcool. Il forme un *éther bromanisique* $C^4H^5O,C^{16}H^6BrO^5$, et un *éther bromanisique de l'esprit de bois* $C^2H^3O,C^{16}H^6BrO^5$.

ACIDE NITRANISIQUE. $C^{16}H^6(AzO^4)O^5,HO$.

L'acide anisique, traité par l'acide azotique, donne un acide solide et cristallisable qui a pour formule $C^{16}H^6(AzO^4)O^5,HO$, et que l'on a nommé *acide nitranisique*. L'acide nitranisique est très peu soluble dans l eau, assez soluble dans l'alcool. Il s'éthérifie facilement en présence de l'alcool et de l'éther chlorhydrique, et forme un éther solide et cristallisable qui a pour formule $C^4H^5O,C^{16}H^6(AzO^4)O^5$.

L'*éther nitranisique* fond entre 98 et 100° : il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. On connaît aussi un *éther nitranisique de l'esprit de bois* $C^2H^3O,C^{16}H^6(AzO^4)O^5$.

L'acide nitranisique est vivement attaqué par le perchlorure de phosphore à l'aide de la chaleur; il se produit du chloroxide de phos-

phore, ainsi qu'un liquide d'un jaune foncé, bouillant à une température très élevée, se décomposant à l'air en acide chlorhydrique et en acide nitranisique; ce liquide donne naissance à de l'éther nitranisique par son contact avec l'alcool.

ANISOL. (*Phenomethol.*) $C^{14}H^8O^2$.

En distillant l'acide anisique avec un excès de barite, on obtient un corps liquide, l'anisol $C^{14}H^8O^2$, qui diffère de l'acide anisique hydraté $C^{16}H^8O^6$ par 2 équivalents d'acide carbonique. L'anisol est liquide, incolore, très fluide, d'une odeur aromatique; il bout à 152°; il est soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Traité par le brome, l'anisol donne un composé qui cristallise en tables volumineuses d'un grand éclat $C^{14}H^6Br^2O^2$.

Le chlore attaque également l'anisol et produit un corps chloré.

L'anisol, traité par l'acide azotique fumant, échange 1, 2 ou 3 équivalents d'hydrogène contre 1, 2, 3 équivalents de vapeur hypo-azotique (Cahours). L'*anisol mono-azotique* $C^{14}H^7(AzO^4)O^2$ peut être obtenu en mettant l'anisol fortement refroidi en contact avec l'acide azotique qu'on ajoute par petites quantités à la fois. Il se forme un liquide d'un bleu noirâtre qu'on lave avec une eau alcaline et qu'on distille après l'avoir laissé en digestion pendant quelque temps avec du chlorure de calcium fondu.

L'anisol mono-azotique est liquide, plus dense que l'eau, d'une couleur ambrée; il bout entre 262 et 264°. Les alcalis caustiques et l'acide sulfurique concentré ne le décomposent pas. Traité par une dissolution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque, il est rapidement altéré : du soufre se dépose et l'alcool retient en dissolution une nouvelle base organique, l'*anisidine* $C^{14}H^9AzO^2$.

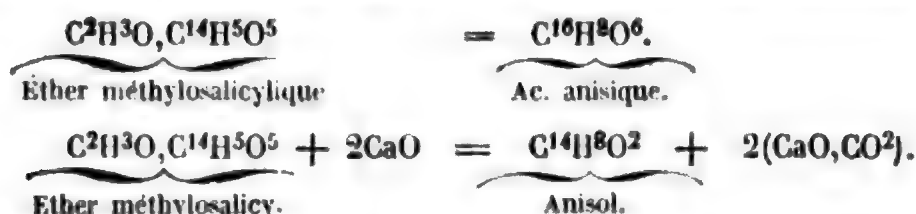
L'*anisol biazotique* $C^{14}H^6(AzO^4)^2O^2$ donne à son tour, quand on traite par le sulfhydrate d'ammoniaque sa dissolution alcoolique, une autre base organique, l'*anisidine nitrée*, $C^{14}H^8Az^2O^6$, qui cristallise en longues aiguilles d'un brun rougeâtre, douées de beaucoup d'éclat. L'anisidine nitrée est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant dont elle se sépare en grande partie par le refroidissement. Elle forme avec les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique des sels cristallisés parfaitement définis.

L'acide anisique et l'acide nitranisique produisent, avec l'acide azotique fumant, de l'anisol binitrique et trinitrique. Ces deux substances sont mêlées à un nouvel acide, l'*acide chrysanisique* $C^{14}H^5Az^3O^{14}$, découvert par M. Cahours. L'acide chrysanisique est isomère avec l'anisol trinitrique $C^{14}H^5(AzO^4)^3O^2$. Il cristallise par le refroidissement d'une dissolution alcoolique en paillettes rhomboïdales d'un jaune d'or; et, con-

trairement à ce qui arrive aux autres acides de cette classe, il forme avec la potasse un sel très soluble.

L'anisol prend naissance dans une réaction remarquable. Quand on distille sur un excès de chaux l'éther salicylique de l'esprit de bois (éther méthylosalicylique) qui est un isomère de l'acide anisique, on le transforme en anisol.

Les équations suivantes rendent compte de ces décompositions :



$$\underbrace{C^2H^3O,C^{14}H^5O^5}_{\text{Éther méthylosalicylique}} = \underbrace{C^{16}H^8O^6.}_{\text{Ac. anisique.}}$$

$$\underbrace{C^2H^3O,C^{14}H^5O^5}_{\text{Éther méthylosalicy.}} + 2CaO = \underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{Anisol.}} + 2(CaO,CO^2).$$

L'anisol est isomère avec la créosote. Par l'action de la potasse, l'anisol se décompose en esprit de bois et en acide phénique. Chacun de ces dérivés par substitution subit une décomposition analogue : de là le nom de *phénométhol* qu'on donne quelquefois à l'anisol.

En terminant l'histoire de l'essence d'anis et de ses dérivés, nous dirons qu'il existe cinq corps isomériques qui ont la même composition que l'huile d'anis concrète :

1° L'huile d'anis concrète;
2° L'essence d'anis liquide, extraite du fenouil ;
3° L'essence d'estragon ;
4° L'anisoïne ;
5° La paranisoïne provenant de la distillation de l'anisoïne.

ESSENCE DE CUMIN.

L'essence de cumin du commerce est un mélange de deux huiles : l'une est un hydrogène carboné, le *cymène ;* l'autre paraît se comporter comme un hydrure, et a été nommée *cuminol*, ou *hydrure de cuminyle.*

Lorsqu'on soumet à la distillation l'essence de cumin, le cymène distille le premier, tandis que le cuminol passe en second lieu.

HYDRURE DE CUMINYLE. $C^{20}H^{11}O^2,H.$

Le cuminol est liquide, il bout à 220° ; son odeur est forte et persistante ; sa densité de vapeur est de 5,24 ; il se transforme sous l'influence des oxidants en acide *cuminique.*

$$C^{20}H^{12}O^2 + O^2 = C^{20}H^{11}O^3,HO.$$

L'acide chromique, l'acide azotique et la potasse en fusion opèrent cette transformation.

L'hydrure de cuminyle, traité par le chlore, donne naissance à un

chlorure de cuminyle $C^{20}H^{11}O^{2},Cl$ analogue au chlorure de benzoïle. Le brome forme un *bromure de cuminyle* $C^{20}H^{11}O^{2},Br$.

L'ammoniaque, en agissant sur l'essence de cumin, donne la *cuminhydramide* $C^{60}H^{36}Az^{2}$ qui, par l'action de l'hydrogène sulfuré, produit le *thiocuminol* $C^{20}H^{12}S^{2}$.

Le potassium, chauffé avec le cuminol, dégage de l'hydrogène, et forme un composé qui a pour formule $KO,C^{20}H^{11}O$.

L'hydrure de cuminyle, traité par le perchlorure de phosphore, se transforme en *chlorocuminol* $C^{20}H^{12}Cl^{2}$. Le chlorocuminol est liquide, incolore, très limpide. Il bout entre 245° et 260°; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

CHLORURE DE CUMINYLE. $C^{20}H^{11}O^{2},Cl$.

Ce corps s'obtient, soit par l'action du chlore sur l'hydrure de cuminyle, soit par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide cuminique.

Le chlorure de cuminyle est un liquide incolore, très mobile, d'une densité de 1,070 à 15°. Il bout entre 256° et 260°.

En contact avec l'air humide, il se transforme en acide cuminique et en acide chlorhydrique. Par l'action de l'alcool, il se produit de l'*éther cuminique*. L'ammoniaque et l'aniline donnent, avec le chlorure de cuminyle, la *cuminamide* et la *cuminanilide*.

ACIDE CUMINIQUE. $C^{20}H^{11}O^{3},HO$.

Cet acide est presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; il cristallise en tables prismatiques, fusibles à 92° et volatiles à 250°. Sa saveur est franchement acide et rappelle un peu celle des punaises. L'acide cuminique est un acide puissant : sa solution décompose les carbonates alcalins. Avec les oxides métalliques, il produit des sels cristallisables. Il s'éthérifie facilement. Sa solution dans l'alcool anhydre donne, sous l'influence d'un courant d'acide chlorhydrique sec, un *éther cuminique* $C^{4}H^{5}O,C^{20}H^{11}O^{3}$.

Cet éther est liquide, incolore, plus léger que l'eau, d'une odeur fort agréable de pomme de reinette; il bout à 240°. Sa vapeur brûle avec une flamme bleuâtre. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide cuminique se dissout, à l'aide d'une douce chaleur, dans l'acide azotique fumant, et donne par l'ébullition un acide insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et cristallisable sous la forme d'écailles d'un blanc jaunâtre. Il a pour formule $C^{20}H^{11}(AzO^{4})O^{4}$. C'est l'*acide nitrocuminique*. Si, au lieu d'employer l'acide azotique seul, on se

sert d'un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, on obtient un nouvel acide, l'acide *binitrocuminique* $C^{20}H^{10}(AzO^4)^2O^4$.

CUMINAMIDE. $C^{20}H^{13}AzO^2$. — CUMONITRYLE. $C^{20}H^{11}Az$.

La *cuminamide* $C^{20}H^{13}AzO^2$ s'obtient de trois manières différentes :

1° En soumettant à l'action d'une chaleur graduée le cuminate d'ammoniaque (Field).

2° En traitant l'éther cuminique par l'ammoniaque (Dumas).

3° En traitant le chlorure de cuminyle par l'ammoniaque (Cahours).

La cuminamide se dissout en toutes proportions à froid et à chaud dans l'alcool et dans l'éther. Elle est cristallisable.

Le *cumonitryle* $C^{20}H^{11}Az$ distille lorsqu'on fait fondre le cuminate d'ammoniaque et qu'on maintient le liquide en ébullition (Field).

Le cumonitryle pur est incolore, très réfringent, d'une odeur forte et agréable, d'une saveur brûlante. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

CUMÈNE. $C^{18}H^{12}$.

En distillant un mélange de 4 parties de barite et de 1 partie d'acide cuminique cristallisé, on obtient un carbure d'hydrogène, le *cumène*.

Ce corps bout à 151° ; sa densité de vapeur est de 3,96. Il est liquide, insoluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Sous l'influence de l'acide azotique monohydraté et bouillant, il donne une huile pesante, le *cumène nitré* $C^{18}H^{11}(AzO^4)$.

Par une action prolongée de l'acide, cette huile disparaît et produit une masse cristalline, jaunâtre, soluble en partie dans l'ammoniaque. La partie insoluble dans l'ammoniaque constitue un nouveau dérivé du cumène, le *cumène binitré* qu'on obtient aussi par l'action de la liqueur sulfurico-nitrique sur le cumène, et qui a pour formule $C^{18}H^{10}(AzO^4)^2$. Le corps soluble dans l'ammoniaque est, suivant M. Abel, de l'acide nitrobenzoïque. Si l'on emploie un acide azotique plus faible, on obtient de l'acide benzoïque.

Le cumène nitré et le cumène binitré, traités par le sulfhydrate d'ammoniaque donnent, comme l'ont reconnu MM. Cahours et Nicholson, deux alcalis organiques nouveaux, la *cumine* $C^{18}H^{13}Az$ et la *nitrocumine* $C^{18}H^{12}(AzO^4)Az$.

Le cumène traité par l'acide sulfurique donne l'*acide sulfocuménique* qui a pour formule $C^{18}H^{11},S^2O^5,HO$. Le sulfocuménate de baryte a pour formule $BaO,C^{18}H^{11},S^2O^5$.

Cumine. $C^{18}H^{13}Az$. La cumine est une huile jaunâtre, réfractant fortement la lumière. Elle possède une odeur particulière et une saveur brû-

lante. Refroidie par un mélange de glace et de sel marin, cette base se solidifie en tables carrées qui redeviennent bientôt liquides par une élévation de température.

La cumine est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois et les huiles grasses. Elle se vaporise lentement à la température ordinaire. Sa densité est de 0,9526; son point d'ébullition est à 225° c.

Récemment distillée, elle est incolore; mais au contact de l'air, elle jaunit promptement, et devient rougeâtre. Sa vapeur brûle avec une flamme jaune très fuligineuse.

La plupart des sels de cumine sont cristallisables, incolores, solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool. Ils sont anhydres et ont une réaction acide.

La cumine, sous l'influence du brome, donne un dégagement d'acide bromhydrique et une matière solide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et se déposant de sa solution alcoolique en longues aiguilles incolores.

La cumine, traitée par un courant de gaz chloroxicarbonique, se convertit en une masse cristalline qui se dissout dans l'alcool et s'en dépose en longues aiguilles semblables au salpêtre; c'est la *carbocumide*.

On obtient la *carbocumide sulfurée* par l'action du sulfure de carbone sur la cumine.

La sulfocarbocumide est solide, soluble dans l'alcool et se dépose de sa solution alcoolique en longues aiguilles.

NITROCUMINE. $C^{18}H^{12}(AzO^4)Az$.

Cette base a été découverte par M. Cahours. Elle cristallise en écailles jaunâtres fusibles à une température inférieure à 100°.

La nitrocumine est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle neutralise les acides les plus forts.

Le brome agit très énergiquement sur la nitrocumine et donne un composé cristallisable qui ne possède plus de propriétés alcalines.

Mise en présence du chlorure de benzoïle, la nitrocumine ne donne rien à froid, mais dès qu'on élève la température à 50 ou 60°, une réaction très vive se manifeste et l'on obtient un produit qui, purifié par des lavages avec de l'eau acidulée, puis avec une liqueur alcaline, et enfin avec de l'eau pure, se dissout facilement dans l'alcool bouillant et s'en sépare presque en entier par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles d'un blanc éclatant. Ce composé a pour formule $C^{32}H^{16}Az^2O^6 = C^{14}H^5O^2, C^{18}H^{11}(AzO^4)Az$, c'est la *benzocumide nitrée*.

Les chlorures de cinnamyle et de cumyle donnent des composés analogues par leur contact avec la nitrocumine.

CYANOCUMINE. $CyC^{18}H^{13}Az$.

Le cyanogène se combine directement avec la cumine et forme une nouvelle base étudiée par M. Hoffmann. Cette base est soluble dans l'alcool ; l'eau la précipite de sa dissolution alcoolique.

CYMÈNE. $C^{20}H^{14}$.

Le cymène est le carbure d'hydrogène qui préexiste dans l'essence de cumin. Il est liquide, incolore, très réfringent ; son odeur est agréable et rappelle celle de l'essence de citron. Il bout à 175°. Sa densité est de 0,861 ; sa densité de vapeur est de 4,64. Il se combine à l'acide sulfurique et forme un acide $C^{20}H^{14}(SO^3)^2$ qui produit avec la baryte un sel représenté par la formule $BaO,C^{20}H^{14}(SO^3)^2,HO$.

Le camphre des laurinées, distillé avec de l'acide phosphorique anhydre, donne un carbure d'hydrogène qui est isomérique avec le cymène.

M. Noad a étudié l'action de l'acide azotique sur le cymène. Suivant le degré de condensation de cet acide, il a obtenu deux acides, l'*acide toluique* et l'*acide nitrotoluique*. Le second acide diffère du premier par la substitution d'une molécule de vapeur nitreuse à 1 équivalent d'hydrogène.

ACIDE TOLUIQUE. $C^{16}H^7O^3,HO$.

L'acide toluique est isomère de l'hydrure d'anisyle et de l'éther benzoïque de l'esprit de bois. Il est soluble dans l'eau bouillante, soluble presque en toutes proportions dans l'esprit de bois, l'alcool et l'éther. Il fond par la chaleur et se sublime en belles aiguilles ; à l'état pur, il est inodore et insipide.

Bouilli avec l'acide azotique concentré, il se convertit en *acide nitrotoluique*. Distillé avec la chaux, il se transforme en *toluène* ou *benzoène*.

L'*éther toluique* s'obtient en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide toluique. Cet éther est un liquide aromatique, d'une saveur un peu amère, bouillant à 228°.

ACIDE NITROTOLUIQUE. $C^{16}H^6(AzO^4)O^3,HO$.

L'acide nitrotoluique est peu soluble dans l'eau froide ; il se dissout assez bien dans l'alcool à chaud et se dépose de sa dissolution en beaux prismes à base rhombe, d'un jaune pâle. L'*éther nitrotoluique* est solide, cristallisable, d'un jaune clair et d'une odeur agréable. L'*éther nitrotoluique de l'esprit de bois* est solide et cristallisable.

SALICINE. $C^{26}H^{18}O^{14}$.

L'histoire de la salicine et de ses dérivés peut être placée à la suite de celle des huiles essentielles qui ont été considérées comme des hydrures. La salicine, en effet, soumise à l'action des corps oxidants, donne naissance à une huile identique avec l'huile essentielle de reine des prés, qui, dans toutes ses réactions, se comporte comme un hydrure. Les travaux récents de M. Piria sur la salicine ont donné un grand intérêt à l'étude de cette substance.

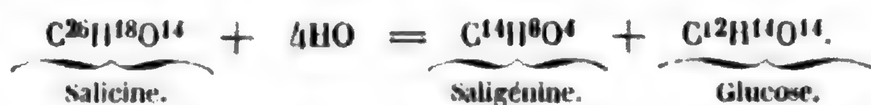
La salicine a été découverte dans l'écorce de saule par M. Leroux. M. Buchner l'a signalée, en Allemagne, presque en même temps que M. Leroux, et M. Braconnot l'a trouvée dans plusieurs espèces de saules et de peupliers.

Pour préparer la salicine, il suffit de traiter l'écorce de saule par de l'eau bouillante ; on ajoute à la liqueur du sous-acétate de plomb qui forme un précipité abondant; la liqueur est filtrée; l'excès de plomb est précipité par l'acide sulfurique. La dissolution évaporée convenablement laisse déposer des cristaux de salicine.

La salicine cristallise en aiguilles blanches, d'une saveur amère; elle n'exerce aucune action sur les réactifs colorés ; elle fond à 120° ; soumise à une température plus élevée, elle se décompose.

100 parties d'eau froide dissolvent 5,6 parties de salicine. Elle se dissout en toutes proportions dans l'eau bouillante et dans l'alcool. L'éther ne la dissout pas. Elle n'est précipitée de sa dissolution ni par le sous-acétate de plomb, ni par le tannin, ni par la gélatine. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge.

Les acides étendus et la synaptase transforment la salicine en glucose et en une nouvelle substance que M. Piria nomme *saligénine :*

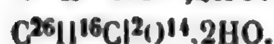


$$\underbrace{C^{26}H^{18}O^{14}}_{\text{Salicine.}} + 4HO = \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Saligénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}}$$

L'acide chromique transforme la salicine en hydrure de salicyle et en acide formique.

L'acide plombique ou le mélange d'acide sulfurique et de peroxide de manganèse, changent complétement la salicine en acide formique. L'acide azotique transforme d'abord la salicine en *hélicine* $C^{26}H^{16}O^{14}$, qui ne diffère de la salicine que par deux équivalents d'hydrogène; sous l'influence de l'acide azotique en excès, la salicine donne de l'acide oxalique et de l'acide carbazotique. La salicine, soumise à l'influence du chlore, produit une série de corps chlorés qui dérivent de cette substance par substitution :

$C^{26}H^{17}ClO^{14},4HO.$


$C^{26}H^{16}Cl^{2}O^{14},2HO.$

$C^{26}H^{15}Cl^{3}O^{14},2HO.$

La salicine, mise en présence de l'acétate de plomb ammoniacal, se combine à l'oxide de plomb en perdant 5 équivalents d'eau, et forme un composé qui a pour formule :

$(PbO)^{2},C^{26}H^{13}O^{9}.$

CHLOROSALICINE. $C^{26}H^{17}ClO^{14},4HO.$

La chlorosalicine cristallise en longues aiguilles soyeuses et très légères. Elle se dissout dans l'alcool, mais elle est insoluble dans l'éther. La chaleur lui fait perdre son eau de cristallisation. Elle fond ensuite en un liquide transparent, incolore, et enfin se décompose.

Elle est inodore quand elle est pure ; sa saveur est amère.

La synaptase décompose la chlorosalicine en glucose et en *chlorosaligénine*.

BICHLOROSALICINE. $C^{26}H^{16}Cl^{2}O^{14},2HO.$

La bichlorosalicine pure cristallise en longues aiguilles soyeuses et blanches comme de la neige. Elle est inodore, à peine soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau bouillante et presque insoluble dans l'éther ; sa saveur est légèrement amère. A 100°, elle abandonne toute son eau de cristallisation ; à une température plus élevée, elle fond en un liquide transparent qui se prend par le refroidissement en une masse vitreuse non cristalline ; à une température plus élevée encore, elle se décompose. A la distillation, elle donne une liqueur acide et une huile colorée.

La synaptase décompose la bichlorosalicine en glucose et en *bichlorosaligénine*.

PERCHLOROSALICINE. $C^{26}H^{15}Cl^{3}O^{14},2HO.$

La perchlorosalicine cristallise en petites aiguilles de couleur jaunâtre. Elle est presque entièrement insoluble dans l'eau et très peu soluble dans l'eau bouillante. Sa saveur est amère. Elle n'a pas d'odeur quand elle est pure. Elle perd à 100° ses deux équivalents d'eau de cristallisation. Par l'action de la synaptase, elle paraît donner du glucose et de la *perchlorosaligénine*.

SALIGÉNINE. $C^{14}H^{8}O^{4}.$

La salicine se dédouble, comme nous l'avons dit, sous l'influence des acides étendus ou de la synaptase, en glucose et en saligénine. La saligé-

nine est soluble dans l'alcool et l'éther; elle cristallise en tables nacrées qui sont douces au toucher; elle fond à 62°, et se volatilise en partie lorsqu'on l'expose à une température de 100°. Par l'action d'une chaleur prolongée, la saligénine perd deux équivalents d'eau et se transforme en *salirétine* $C^{14}H^6O^2$. Les alcalis en dissolution étendue la transforment également en salirétine.

La saligénine, chauffée avec des alcalis en fusion, dégage de l'hydrogène et donne des salicylates alcalins. Les corps oxidants transforment la saligénine en hydrure de salicyle. La solution aqueuse de saligénine produit une belle couleur indigo lorsqu'on la mêle avec les sels de fer au maximum. M. Piria a pu obtenir des saligénines mono, bi et trichlorées en faisant agir la synaptase sur les salicines mono, bi et trichlorées.

SALIRÉTINE. $C^{14}H^6O^2$.

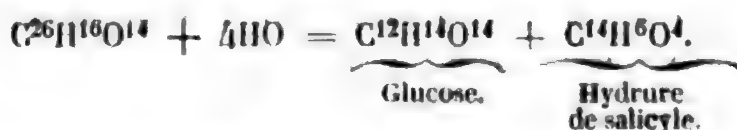
La salirétine peut être obtenue, comme on l'a vu, en soumettant la saligénine à des agents qui déterminent la séparation de deux équivalents d'eau. On l'obtient encore en faisant bouillir une dissolution aqueuse de salicine avec des acides chlorhydrique ou sulfurique étendus.

Elle se présente avec l'aspect d'une substance résineuse, jaunâtre; elle est insoluble dans l'eau, soluble au contraire dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique concentré. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge.

HÉLICINE. $C^{26}H^{16}O^{14}$.

L'hélicine a été découverte par M. Piria.

On prépare l'hélicine en faisant réagir à froid 10 parties d'acide azotique à 20° Baumé sur 1 partie de salicine. L'hélicine cristallise en petites aiguilles blanches et très fines; elle est très soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et insoluble dans l'éther; elle cristallise avec 3 équivalents d'eau; elle fond à 175°; sous l'influence des alcalis étendus, des acides ou de la synaptase, elle se dédouble en glucose et en hydrure de salicyle :



$$C^{26}H^{16}O^{14} + 4HO = \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Hydrure de salicyle.}}$$

L'hélicine n'agit pas sur les dissolutions métalliques.

Soumise à l'influence du chlore, l'hélicine donne la *chlorhélicine*, qui, en présence de la synaptase, se dédouble en glucose et en chlorure de salicyle. En faisant agir sur la salicine de l'acide azotique ne marquant que 12° Baumé, M. Piria a obtenu une substance qu'il a nommée *hélicoïdine*. Cette substance se dédouble, sous l'influence de la synaptase, en glucose, en hydrure de salicyle et en saligénine.

HYDRURE DE SALICYLE. $C^{14}H^5O^4,H$.

L'hydrure de salicyle est aussi connu sous les noms d'*acide salicyleux*, d'*acide spiroïleux*, d'*huile des fleurs de reine des prés*, etc. L'identité de l'hydrure de salicyle avec l'huile des fleurs de reine des prés a été démontrée par MM. Dumas et Ettling. L'huile que l'on retire des fleurs de reine des prés (*spiræa ulmaria*) ne préexiste pas dans la fleur ; elle paraît prendre naissance au moment même de la distillation. En distillant les fleurs, on obtient un mélange d'hydrure de salicyle, d'un carbure d'hydrogène isomérique avec l'essence de térébenthine, et d'une substance analogue au camphre ; en agitant ce mélange avec de la potasse et en le distillant de nouveau, l'hydrure reste en combinaison avec l'alcali, tandis que les deux autres huiles passent à la distillation. On isole ensuite l'hydrure au moyen de l'acide sulfurique.

M. Piria a reproduit artificiellement l'huile volatile des fleurs de reine des prés, en soumettant à la distillation un mélange formé de 3 parties de salicine, 3 parties de bichromate de potasse, 4,5 parties d'acide sulfurique et 36 parties d'eau.

L'hydrure de salicyle est liquide, incolore et d'une odeur qui rappelle celle des amandes amères ; sa saveur est âcre et brûlante ; il tache la peau en jaune : ces taches disparaissent rapidement à l'air. Sa densité à 13° est de 1,173 ; il bout à 196°. Sa densité de vapeur est de 4,276 : il est sensiblement soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

L'hydrure de salicyle ne rougit pas le tournesol ; il colore en violet les sels de fer au maximum. Chauffé avec de l'hydrate de potasse, il dégage de l'hydrogène et donne du salicylate de potasse. Ce corps peut être considéré comme un hydrure de salicyle $C^{14}H^5O^4,H$ qui, en présence des bases, forme des salicylures dans lesquels l'hydrogène est remplacé par un métal : $C^{14}H^5O^4,H + MO = HO + M,C^{14}H^5O^4$.

On peut l'envisager encore comme un *acide salicyleux* $C^{14}H^5O^3,HO$ qui, en présence des bases, perd 1 équivalent d'eau, comme les acides hydratés, pour former des salicylites : $C^{14}H^5O^3,HO + MO = MO,C^{14}H^5O^3 + HO$.

L'acide salicyleux décompose à froid les carbonates alcalins. On connaît deux combinaisons cristallines de l'acide salicyleux avec la potasse, qui ont pour formules :

$$KO,C^{14}H^5O^3,2HO.$$

$$KO,(C^{14}H^5O^3)^2.$$

M. Ettling, qui a soumis à une étude approfondie un grand nombre de composés salicyliques, a reconnu que le salicylite de cuivre $CuO,C^{14}H^5O^3$, soumis à la distillation, donnait un corps cristallin $C^{14}H^5O^3$ qu'il a nommé *parasalicyle*.

Il est à remarquer que l'acide salicyleux (hydrure de salicyle) $C^{14}H^6O^4$

est isomérique avec l'acide benzoïque hydraté $C^{14}H^5O^3,HO$, et qu'il possède la même densité de vapeur.

L'acide salicyleux produit avec l'ammoniaque un sel jaune cristallin qui a pour formule $AzH^3,HO,C^{14}H^5O^3$.

En l'absence de l'eau, le gaz ammoniac forme un composé appelé *salhydramide*, qui aurait pour formule $C^{42}H^{18}Az^2O^6$.

L'acide azotique réagit également sur l'acide salicyleux et donne un *acide nitrosalicyleux* $C^{14}H^4(AzO^4)O^3,HO$.

SALHYDRAMIDE. $C^{42}H^{18}Az^2O^6$.

L'action du gaz ammoniac sec sur l'hydrure de salicyle dissous dans l'alcool donne de nombreuses aiguilles jaunes qui se redissolvent à chaud dans l'alcool, et se précipitent sous la forme de prismes brillants d'un jaune d'or.

La salhydramide est insoluble dans l'eau; elle forme, avec le chlore et le brome, deux composés, la *salhydramide trichlorée* $C^{42}H^{15}Cl^3Az^2O^6$, et la *salhydramide tribromée* $C^{42}H^{15}Br^3Az^2O^6$. Elle se combine avec l'oxide de cuivre, et donne une liqueur vert émeraude qui laisse déposer des lamelles brillantes de même couleur.

Il existe encore des combinaisons de salhydramide avec l'oxide de plomb et le peroxide de fer.

L'hydrogène sulfuré agit sur la salhydramide : il se forme un composé que M. Cahours a appelé *thiosalicol*, et qui a pour formule $C^{14}H^6S^2O^2$.

CHLORURE DE SALICYLE. $C^{14}H^5O^4,Cl$.

Le chlorure de salicyle est insoluble dans l'eau et dans les acides, soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis fixes : les acides le précipitent de sa dissolution dans les alcalis sans l'altérer : de là le nom d'*acide chlorosalicyleux* qu'on lui donne quelquefois. Il est fusible et volatil : sa saveur est poivrée, son odeur désagréable.

BROMURE DE SALICYLE. $C^{14}H^5O^4,Br$.

Le bromure de salicyle cristallise en aiguilles incolores, et forme, comme le chlorure de salicyle, des combinaisons définies avec les bases.

ACIDE NITROSALICYLEUX. $C^{14}H^5(AzO^4)O^4$.

L'action de l'acide azotique sur l'hydrure de salicyle donne un acide soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau, cristallisable en prismes jaunes, minces et transparents. Il est inodore, d'une saveur âcre : ses sels sont détonants par la chaleur.

L'ammoniaque le colore en rouge de sang foncé ; le bichlorure de fer, en rouge cerise.

ACIDE SALICYLIQUE. $C^{14}H^{5}O^{5},HO$.

L'acide salicylique s'obtient principalement en chauffant l'acide salicyleux avec un excès de potasse, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène. Le salicylate de potasse est décomposé par un acide soluble, l'acide salicylique est mis en liberté et purifié par cristallisation. On l'obtient encore en traitant à une haute température la coumarine ou l'indigo par la potasse.

L'acide salicylique ressemble à l'acide benzoïque : comme ce dernier, il se dissout dans l'eau bouillante, et cristallise par le refroidissement en aiguilles satinées très solubles dans l'alcool et dans l'éther ; l'esprit de bois le dissout, surtout à chaud. Il fond à 158° ; à une température plus élevée, il se réduit en vapeur sans se décomposer.

D'après M. Gerhardt, l'acide salicylique, distillé avec un excès de chaux, se décompose en acide carbonique et en *acide phénique*. Tous les salicylates alcalins donnent à la distillation de l'acide phénique pur.

Chauffé avec de l'acide sulfurique étendu et du peroxide de manganèse, l'acide salicylique donne naissance à de l'acide formique.

Le chlore, le brome réagissent sur l'acide salicylique, et donnent des acides chlorés et bromés dérivés de l'acide salicylique par substitution. M. Gerhardt a reconnu qu'en traitant l'acide salicylique par l'acide azotique fumant, on obtenait de l'*acide nitrosalicylique*, identique avec l'*acide indigotique* obtenu par l'action de l'acide azotique sur l'indigo.

Lorsqu'on fait arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre sur de l'acide salicylique bien sec et réduit en poudre, il se change en une masse gommeuse que l'eau froide dissout facilement : on produit dans cette circonstance un *acide sulfosalicylique* qui forme, avec la plupart des bases, des sels solubles.

Si l'on porte un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide salicylique à une température de 60° à 70°, et si l'on projette peu à peu dans le liquide du chlorate de potasse en cristaux, une réaction très vive se manifeste ; la matière s'échauffe considérablement, et bientôt il se dépose au fond du ballon une huile rougeâtre, contenant une quantité notable de *chloranile* qu'on peut extraire au moyen de l'alcool.

L'acide salicylique forme avec la potasse, la soude, la baryte, la strontiane, la chaux, la magnésie et l'oxide de zinc, des sels solubles et cristallisables : avec les oxides de plomb, de cuivre et d'argent, il produit des sels peu solubles à froid. Le salicylate de plomb se dissout facilement dans l'eau à la température de l'ébullition, et se dépose par le refroidissement sous la forme d'aiguilles brillantes et incolores.

Nous citerons les salicylates suivants :

Salicylate de potasse.	$KO,C^{14}H^5O^5,HO$.
Salicylate d'ammoniaque.	$AzH^3,HO,C^{14}H^5O^5$.
Salicylate de baryte	$BaO,C^{14}H^5O^5,HO$.
— — à 215°. . . .	$BaO,C^{14}H^5O^5$.
Salicylate de chaux	$CaO,C^{14}H^5O^5,2HO$.
Salicylate de plomb	$PbO,C^{14}H^5O^5,HO$.
Salicylate d'argent	$AgO,C^{14}H^5O^5$.

ACTION DU CHLORE SUR L'ACIDE SALICYLIQUE.

Lorsqu'on fait réagir le chlore sur l'acide salicylique ou sur les salicylates alcalins, il peut se former différents produits. Si l'acide salicylique est en excès, il se forme de l'acide *monochlorosalicylique*. Si le chlore est en excès, il se produit de l'*acide bichlorosalicylique*.

L'acide bichlorosalicylique $C^{14}H^3Cl^2O^5,HO$ est légèrement soluble dans l'eau à la température de l'ébullition. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide sulfurique le dissout à l'aide d'une douce chaleur et l'abandonne en partie par le refroidissement. L'acide azotique concentré l'attaque avec facilité à chaud et finit par le dissoudre : la solution laisse déposer par le refroidissement de belles lames jaunes.

Distillé à deux ou trois reprises sur du sable mêlé d'une petite quantité de baryte ou de chaux caustique, il se décompose entièrement et se transforme en *acide chlorophénésique*.

ACTION DU BROME SUR L'ACIDE SALICYLIQUE.

L'action du brome sur l'acide salicylique donne naissance à trois acides dérivés par substitution de l'acide salicylique.

L'*acide monobromosalicylique* $C^{14}H^4BrO^5,HO$ est très peu soluble dans l'eau même bouillante, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il cristallise en prismes incolores très brillants, fusibles à une température peu élevée. Soumis à la distillation, il s'altère.

L'acide monobromosalicylique forme avec la potasse, la soude et l'ammoniaque des sels cristallisables. Il donne avec les sels de peroxide de fer la couleur violette caractéristique que produit l'acide salicylique avec le même réactif. Distillé avec la baryte, il produit un composé huileux qui a reçu le nom d'*acide bromophénasique* et qui a pour formule $C^{12}H^5BrO^2$.

L'*acide bibromosalicylique* $C^{14}H^3Br^2O^5,HO$ est incolore, quand il est pur, ou d'un jaune très légèrement rosé ; il est à peine soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'éther. Il fond à la température de 150° environ. Distillé avec de la baryte, il donne de l'*acide*

bromophénésique. L'acide azotique à 36° le dissout facilement à l'aide de l'ébullition : il se dégage des vapeurs rutilantes mêlées de brome et la liqueur laisse déposer par le refroidissement une matière jaune cristallisée qui présente les caractères de l'acide carbazotique.

L'*acide tribromosalicylique* $C^{14}H^{2}Br^{3}O^{5},HO$ forme de petits prismes jaunâtres très durs, faciles à réduire en poudre, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther. Cet acide produit avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels cristallisables et peu solubles à froid. La dissolution du sel ammoniacal donne, avec les sels d'argent, un précipité orangé foncé, et avec les sels de plomb un précipité jaune.

Distillé avec la baryte, l'acide tribromosalicylique donne de l'*acide bromophénisique*.

HUILE ESSENTIELLE DE GAULTHERIA PROCUMBENS. $C^{2}H^{3}O,C^{14}H^{5}O^{5}$.

En examinant une huile connue dans le commerce sous le nom d'huile de *gaultheria procumbens*, M. Cahours a reconnu son identité avec le *salicylate de méthylène* que l'on obtient facilement en distillant un mélange de deux parties d'esprit de bois, deux parties d'acide salicylique et une partie d'acide sulfurique.

L'huile brute de gaultheria procumbens contient, outre le salicylate de méthylène, un carbure d'hydrogene, le *gaulthérylène*, isomérique avec l'essence de térébenthine.

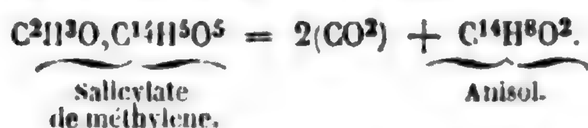
Le gaulthérylène $C^{20}H^{16}$ est une huile incolore, très mobile. Son odeur, assez agréable, se rapproche de l'essence de poivre. Il entre en ébullition à 160°. Sa densité est de 4,92.

Le salicylate de méthylène est liquide : sa densité à 10° est de 1,18. Sa densité de vapeur qui est 5,42, correspond à 2 volumes : sa saveur est chaude et aromatique. Il est peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

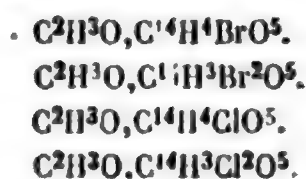
M. Cahours a démontré en outre que le salicylate de méthylène jouit de la propriété remarquable de se combiner aux bases pour former des sels qui ont reçu le nom de *gaulthérates*, le salicylate de méthylène prenant le nom d'*acide gaulthérique*.

Les gaulthérates de potasse et de soude se dissolvent en forte proportion dans l'eau : celui de strontiane est assez soluble dans ce liquide : les gaulthérates de baryte, de cuivre et de plomb sont insolubles. Un acide ajouté à ces composés met l'acide gaulthérique en liberté.

Le salicylate de méthylène, distillé sur la chaux ou la baryte, se dédouble en acide carbonique et en anisol


$$\underbrace{C^2H^3O,C^{14}H^5O^5}_{\text{Salicylate de méthylène.}} = 2(CO^2) + \underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{Anisol.}}$$

Le salicylate de méthylène, soumis à l'action du chlore et du brome, a donné à M. Cahours les composés suivants :


$C^2H^3O,C^{14}H^4BrO^5$.
$C^2H^3O,C^{14}H^3Br^2O^5$.
$C^2H^3O,C^{14}H^4ClO^5$.
$C^2H^3O,C^{14}H^3Cl^2O^5$.

Ces corps sont acides, comme le salicylate de méthylène, et se transforment, sous l'influence des alcalis, en salicylates bromés et bibromés, ou en salicylates chlorés et bichlorés. Les composés précédents, distillés avec du bicyanure de mercure bien sec, donnent de nouveaux produits dans lesquels le chlore ou le brome se trouvent remplacés par le cyanogène.

L'acide azotique fumant change le salicylate de méthylène en *nitrosalicylate de méthylène* $C^2H^3O,C^{14}H^4(AzO^4)O^5$, qui est identique avec l'*indigotate de méthylène*. Un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique fumant transforme le salicylate de méthylène en *salicylate de méthylène binitrique* $C^2H^3O,C^{14}H^3(AzO^4)^2O^5$, et en *salicylate de méthylène trinitrique* $C^2H^3O,C^{14}H^2(AzO^4)^3O^5$.

SALICYLATE DE MÉTHYLÈNE BROMÉ. $C^2H^3O,C^{14}H^4BrO^5$.

Le salicylate de méthylène monobromé est presque complétement insoluble dans l'eau, très soluble au contraire dans l'alcool : il se dissout avec facilité dans l'éther. Il fond à 55° et se combine avec les bases.

SALICYLATE DE MÉTHYLÈNE BIBROMÉ. $C^2H^3O,C^{14}H^3Br^2O^5$.

Le salicylate de méthylène bibromé cristallise en prismes incolores, fusibles à 145°, volatils, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, surtout à chaud, solubles dans les alcalis avec lesquels il forme des combinaisons cristallisées.

ACTION DU CHLORE SUR LE SALICYLATE DE MÉTHYLÈNE.

Le chlore se comporte comme le brome en présence du salicylate de méthylène.

Le *salicylate de méthylène monochloré* est très difficile à obtenir pur.

Le *salicylate de méthylène bichloré* $C^2H^3O,C^{14}H^3Cl^2O^5$ se présente sous la forme d'aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 100°, volatiles sans décomposition, solubles dans les alcalis.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LE SALICYLATE DE MÉTHYLÈNE.

L'acide azotique fumant transforme le salicylate de méthylène en *indigotate de méthylène.*

Si, au lieu d'acide azotique fumant, on emploie le mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique, il se forme du *salicylate de méthylène binitrique* $C^2H^3O,C^{14}H^3(AzO^4)^2O^5$. Ce corps cristallise en écailles d'un blanc légèrement jaunâtre. Sa pesanteur spécifique est plus grande que celle de l'eau. Il fond entre 124 et 125° en un liquide d'un jaune clair qui se prend par le refroidissement en une masse fibreuse. Chauffé avec précaution dans un petit tube bouché ou dans une cornue de verre, il se volatilise en entier sous forme de lamelles minces très brillantes; chauffé rapidement, il éprouve une décomposition complète en laissant dégager une fumée noire et donnant un abondant résidu charbonneux. Il se comporte avec les bases alcalines comme un véritable acide.

Le salicylate de méthylène binitrique est décomposé par une dissolution concentrée de potasse, forme du *salicylate de potasse binitrique* qui, traité par l'acide sulfurique au maximum de concentration, met en liberté de l'*acide salicylique binitrique* $C^{14}H^3(AzO^4)^2O^5,HO$. Cet acide est soluble dans l'alcool et l'éther, fond à une température peu élevée et se sublime sans altération lorsqu'on le chauffe avec précaution.

Les eaux mères du salicylate de méthylène binitrique donnent, par l'évaporation, des tables jaunâtres et transparentes de *salicylate de méthylène trinitrique* $C^2H^3O,C^{14}H^2(AzO^4)^3O^5$.

ÉTHER SALICYLIQUE. $C^4H^5O,C^{14}H^5O^5$.

M. Cahours a obtenu cet éther en distillant un mélange de 2 parties d'alcool absolu, 1 partie 1/2 d'acide salicylique et 1 partie d'acide sulfurique. A l'état pur, l'éther salicylique est incolore, plus pesant que l'eau. Il bout à 225°; il jouit de la propriété de se combiner avec les bases pour former de véritables sels.

La baryte caustique agit sur l'éther salicylique et le transforme en un composé qui a reçu le nom de *phénethol* ou de *salithol*, et qui représente de l'éther salicylique moins deux molécules d'acide carbonique.

Le chlore agit vivement sur l'éther salicylique et donne naissance à des produits cristallisés dérivés par substitution.

Le brome agit sur l'éther salicylique. S'il est en petite quantité, il se forme de l'*éther salicylique monobromé* $C^4H^5O,C^{14}H^4BrO^5$ très soluble dans l'alcool, et cristallisable en aiguilles fines. Si le brome est en excès, il se produit de l'*éther salicylique bibromé* $C^4H^5O,C^{14}H^3Br^2O^5$. Cet éther est volatil, très peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool

bouillant : il se combine avec la potasse. L'addition d'un acide minéral le précipite de cette combinaison.

L'acide azotique fumant transforme l'éther salicylique en *éther indigotique* ou *nitrosalicylique*. L'acide binitrosalicylique donne l'*éther binitrosalicylique* $C^4H^5O,C^{14}H^3(AzO^4)^2O^5$, qui présente, comme tous les autres éthers de la même série, les caractères des acides.

SALICYLAMIDE.

Le salicylate de méthylène, traité par de l'ammoniaque, produit un corps cristallin, la *salicylamide* $C^{14}H^5O^4,AzH^2$.

Les composés dans lesquels une partie de l'hydrogène du salicylate de méthylène se trouve remplacée par du brome, du chlore, de l'acide hypoazotique, ont donné à M. Cahours des composés qui correspondent à la salicylamide ; on a obtenu aussi la *bromosalicylamide*, la *chlorosalicylamide* et la *nitrosalicylamide* ou *anilamide*.

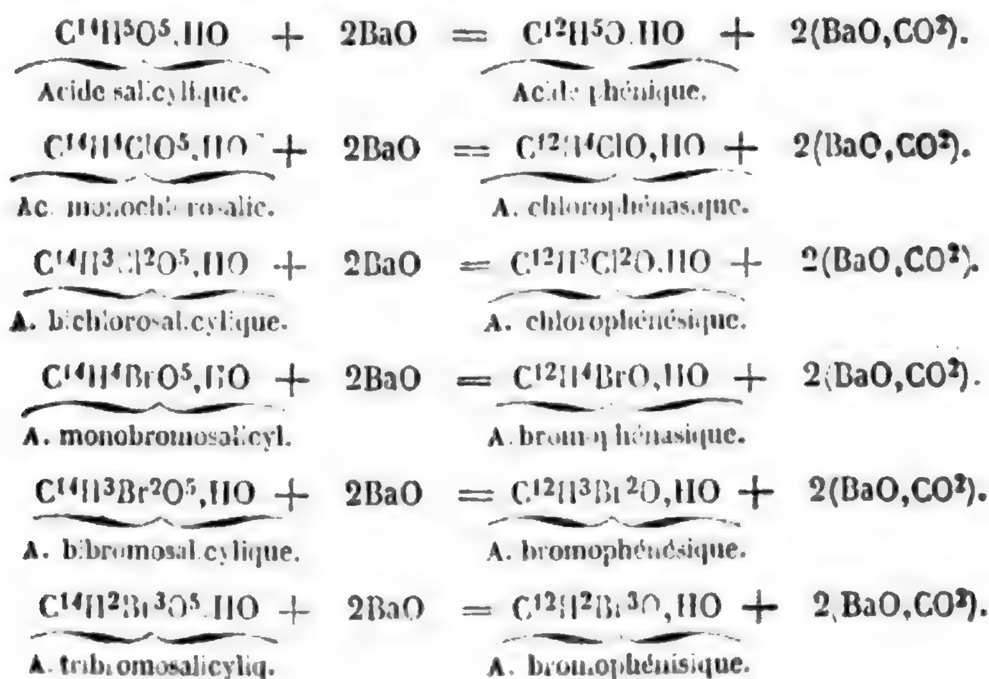
Il résulte des recherches importantes de M. Cahours, dont nous venons de donner le résumé :

1° Que l'esprit de bois préexiste dans la végétation, et qu'il forme un éther salicylique qui n'est autre chose que l'huile de *gaultheria procumbens* ;

2° Que certains éthers peuvent se combiner aux bases et jouer le rôle d'acides.

SÉRIE PHÉNIQUE.

Lorsqu'on traite par un excès de chaux ou de baryte l'acide salicylique ou ses dérivés par substitution, l'éther salicylique ou le salicylate de méthylène, on obtient un composé correspondant de la série phénique, comme le fait voir le tableau suivant :



$$\underbrace{C^{14}H^5O^5,HO}_{\text{Acide salicylique.}} + 2BaO = \underbrace{C^{12}H^5O,HO}_{\text{Acide phénique.}} + 2(BaO,CO^2).$$

$$\underbrace{C^{14}H^4ClO^5,HO}_{\text{Ac. monochlorosalic.}} + 2BaO = \underbrace{C^{12}H^4ClO,HO}_{\text{A. chlorophénasique.}} + 2(BaO,CO^2).$$

$$\underbrace{C^{14}H^3Cl^2O^5,HO}_{\text{A. bichlorosalicylique.}} + 2BaO = \underbrace{C^{12}H^3Cl^2O,HO}_{\text{A. chlorophénésique.}} + 2(BaO,CO^2).$$

$$\underbrace{C^{14}H^4BrO^5,HO}_{\text{A. monobromosalicyl.}} + 2BaO = \underbrace{C^{12}H^4BrO,HO}_{\text{A. bromophénasique.}} + 2(BaO,CO^2).$$

$$\underbrace{C^{14}H^3Br^2O^5,HO}_{\text{A. bibromosalicylique.}} + 2BaO = \underbrace{C^{12}H^3Br^2O,HO}_{\text{A. bromophénésique.}} + 2(BaO,CO^2).$$

$$\underbrace{C^{14}H^2Br^3O^5,HO}_{\text{A. tribromosalicyliq.}} + 2BaO = \underbrace{C^{12}H^2Br^3O,HO}_{\text{A. bromophénisique.}} + 2(BaO,CO^2).$$

$$C^{14}H^4(AzO^4)O^5,HO + 2BaO = C^{12}H^4(AzO^4)O,HO + 2(BaO,CO^2).$$

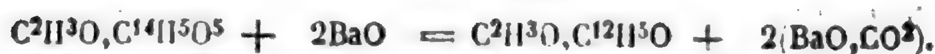
Acide nitrosalicylique. — Ac. nitrophénasique.

$$C^{14}H^3(AzO^4)^2O^5,HO + 2BaO = C^{12}H^3(AzO^4)^2O,HO + 2(BaOCO^2).$$

Ac. binitrosalicylique. — Ac. nitrophénésique.

$$C^4H^5O,C^{14}H^5O^5 + 2BaO = C^4H^5O,C^{12}H^5O + 2(BaO,CO^2).$$

Éther salicylique. — Éther phénique (salithol).



$$C^2H^3O,C^{14}H^5O^5 + 2BaO = C^2H^3O,C^{12}H^5O + 2(BaO,CO^2).$$

Eth. salicylométhyliq. — Ether phénométhylique (anisol).

$$C^2H^3O,C^{14}H^3(AzO^4)^2O^5 + 2BaO = C^2H^3O,C^{12}H^3(AzO^4)^2O + 2(CO^2,BaO).$$

Ether salicylométhylique binitré. — Ether phénométhylique binitré.

ACIDE PHÉNIQUE. — ALCOOL PHÉNIQUE. — HYDRATE DE PHÉNYLE. PHÉNOL. — ACIDE CARBOLIQUE. $C^{12}H^5O,HO$.

M. Runge a découvert, dans le goudron de houille, un corps qu'il a décrit sous le nom d'*acide carbolique*, et dont l'étude a été reprise récemment par M. Laurent. On a considéré ce corps, tantôt comme acide, tantôt comme neutre, et se rapprochant des alcools par ses propriétés générales. Nous le considérerons comme un acide et nous le décrirons sous le nom d'*acide phénique*.

Pour obtenir l'acide phénique, on recueille la partie du goudron de houille qui a distillé entre 150° et 200°, on la mêle avec de la potasse concentrée ; il se forme une masse cristallisée que l'on traite par l'eau ; le phénate de potasse s'y dissout. On décompose ce sel par l'acide chlorhydrique qui en sépare l'acide phénique.

L'acide phénique est blanc, cristallin, fusible à 35° ; peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther ; sa densité à 18° est de 1,065 ; il bout vers 188°, et brûle avec une flamme fuligineuse. Il dissout le soufre et l'iode.

L'acide phénique doit être considéré comme un acide très faible : il ne rougit pas le papier de tournesol et dissout les carbonates alcalins sans déplacer l'acide carbonique.

Il existe cependant des combinaisons d'acide phénique avec les bases. On connaît un phénate de potasse cristallin qui a pour formule $KO,C^{12}H^5O$; le phénate de baryte est représenté par la formule $BaO,C^{12}H^5O,3HO$. On a signalé également des combinaisons d'acide phénique avec la chaux et l'oxide de plomb.

Lorsqu'on chauffe pendant longtemps à 300° le phénate d'ammoniaque dans un tube scellé à la lampe, il se produit de l'aniline :

$$C^{12}H^6O^2 + AzH^3 = C^{12}H^7Az + 2HO.$$

L'acide phénique réduit l'acide plombique, l'oxide de mercure, l'azotate d'argent. Il coagule l'albumine, détruit les membranes muqueuses, enlève l'odeur fétide des viandes gâtées et prévient la putréfaction. Il paraît vénéneux.

L'acide phénique prend naissance dans la distillation d'un mélange d'acide salicylique et de chaux ; on l'a trouvé également dans les produits de la distillation du benjoin. Lorsqu'on fait un mélange d'acide sulfurique et d'acide phénique et qu'on laisse ces deux corps en contact pendant vingt-quatre heures, il se forme un *acide sulfophénique* qui a pour formule $C^{12}H^5O,(SO^3)^2,HO$. Cet acide produit des sels cristallisables avec la baryte et l'ammoniaque.

Le brome agit sur l'acide phénique et donne un acide cristallin qui a pour formule $C^{12}H^2Br^3O,HO$. L'action de la potasse sur l'acide monobromosalicylique et sur l'acide bibromosalicylique donne les *acides phéniques monobromé et bibromé* $C^{12}H^4BrO,HO$, et $C^{12}H^3Br^2O,HO$.

Le chlore, dans son action sur l'acide phénique, donne naissance aux composés suivants : $C^{12}H^3Cl^2O,HO$ et $C^{12}H^2Cl^3O,HO$. On connaît en outre un *acide phénique perchloré* qui a pour formule $C^{12}Cl^5O,HO$.

Lorsqu'on traite l'acide phénique par l'acide azotique, on obtient d'abord un premier acide qui a reçu le nom d'*acide binitrophénique* et qui a pour formule $C^{12}H^3(AzO^4)^2O,HO$. Cet acide cristallise en prismes droits à base rectangulaire; il est légèrement jaunâtre, à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il colore la peau en jaune. Lorsqu'on le chauffe, il se décompose brusquement. Cet acide, soumis à l'action du brome, produit un acide bromé qui a pour formule $C^{12}H^2Br(AzO^4)^2O,HO$.

MM. Laurent et Delbos, en traitant l'acide phénique successivement par le chlore et par l'acide azotique, ont obtenu un acide particulier, l'*acide phénique nitro-bichloré*, $C^{12}H^2Cl^2(AzO^4)O,HO$.

D'après M. Piria, lorsqu'on met l'acide nitrosalicylique à chaud en présence de l'iode et d'une lessive concentrée de potasse, on obtient l'*acide phénique nitro-bi-iodé* $C^{12}H^2I^2(AzO^4)O,HO$.

L'acide phénique, traité par le chlorure de benzoïle, dégage de l'acide chlorhydrique; on trouve dans le résidu un corps cristallisant en beaux prismes incolores, insolubles dans l'eau, qui ont pour formule $C^{26}H^{10}O^5$, et qui, par l'action de la potasse ou de l'acide sulfurique concentré, fixent de l'eau et se décomposent en acide phénique et en acide benzoïque. Ce corps a reçu le nom de *benzophénide*.

L'acide nitrophénésique et l'acide nitrophénisique, traités de même par le chlorure de benzoïle, donnent du *benzophénide binitré* $C^{26}H^8(AzO^4)^2O^4$ et du *benzophénide trinitré* $C^{26}H^7(AzO^4)^3O^4$.

Ces trois derniers corps ont été découverts par MM. Laurent et Gerhardt.

ACIDE PHÉNIQUE BICHLORÉ. $C^{12}H^{3}Cl^{2}O,HO$.

Ce corps est appelé quelquefois *acide chlorophénésique*. Il est huileux, volatil sans décomposition, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Sous l'influence du chlore, il se change en acide phénique trichloré.

ACIDE PHÉNIQUE TRICHLORÉ. $C^{12}H^{2}Cl^{3}O,HO$.

Cet acide a reçu les noms d'*acide chlorophénisique*, d'*acide chlorindoptique*. Il est blanc, solide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 44° et bout à 250° : il est volatil sans décomposition et brûle avec une flamme fuligineuse et verte sur les bords. L'acide chlorophénisique forme avec la potasse et la soude des sels solubles. L'acide azotique le transforme en un corps cristallisé en paillettes d'un jaune d'or qui a reçu le nom de *chlorophénol*.

ACIDE PHÉNIQUE PENTACHLORÉ. $C^{12}Cl^{5}O,HO$.

Ce composé, découvert par M. Erdmann, et désigné par lui sous le nom d'*acide chlorindoptique chloré*, a été étudié par M. Laurent sous le nom d'*acide chlorophénusique*. Cet acide dérive de l'action du chlore sur la chlorisatine : il cristallise en longues aiguilles et forme avec la potasse un sel cristallisé.

ACIDE PHÉNIQUE MONOBROMÉ. $C^{12}H^{4}BrO,HO$.

Cet acide a été découvert par M. Cahours qui l'a nommé *acide bromophénasique* : il se forme par l'action de la baryte en excès sur l'acide monobromosalicylique. On ne l'a pas obtenu directement ; il est huileux.

ACIDE PHÉNIQUE BIBROMÉ. $C^{12}H^{3}Br^{2}O,HO$.

L'*acide phénique bibromé* s'obtient par l'action de la baryte sur l'acide salicylique bibromé.

ACIDE PHÉNIQUE TRIBROMÉ. $C^{12}H^{2}Br^{3}O,HO$.

L'acide phénique tribromé se forme par l'action du brome sur l'acide phénique et par l'action de la baryte sur l'acide tribromosalicylique. Il est solide, incolore et volatil sans altération : il est un peu moins soluble dans l'alcool et l'éther que l'acide phénique trichloré.

ACIDE PHÉNIQUE BINITRÉ. $C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{2}O,HO$.

On obtient cet acide par l'action de l'acide azotique sur l'acide phénique. M. Laurent lui a donné le nom d'*acide nitrophénésique*

Il cristallise en prismes droits à base rectangulaire, fusibles à 104°. Il est inodore, insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il brûle avec une flamme rouge, fuligineuse.

Les nitrophénésates sont jaunes ou orangés, presque tous solubles dans l'eau et cristallisables. Chauffés en vase clos, ils se décomposent avec dégagement de lumière.

Par l'action du brome, l'acide nitrophénésique se transforme en *acide nitro-bromophénisique*, cristallin, jaune qui forme avec les bases de beaux sels jaunes ou orangés.

ACIDE PHÉNIQUE TRINITRÉ, ACIDE CARBAZOTIQUE.

$$C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}O,HO.$$

Cet acide a reçu successivement les noms d'*acide trinitrophénique*, d'*acide nitrophénisique*, d'*acide phénique trinitrique*, d'*acide carbazotique*, d'*acide picrique*, d'*acide nitropicrique*, d'*amer de Welter*, etc. Nous le désignerons sous le nom d'*acide carbazotique*.

Cet acide se produit dans un grand nombre de circonstances; il se forme par l'action de l'acide azotique sur la fibrine, la soie, l'indigo, la salicine, la coumarine, sur un grand nombre de produits pyrogénés, etc.

Il suffit de traiter la salicine ou l'huile de goudron de houille par 7 à 8 parties d'acide azotique, de chauffer jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de vapeurs rutilantes, et de laisser ensuite refroidir la liqueur, pour obtenir de grandes quantités d'acide carbazotique.

M. Laurent a démontré que l'acide carbazotique dérivait d'une manière très simple de l'acide phénique, et qu'on pouvait le considérer comme un acide phénique dans lequel 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 3 équivalents d'acide hypo-azotique; aussi M. Laurent a-t-il proposé de donner à cet acide le nom d'acide trinitrophénique ou nitrophénisique, et de le représenter par la formule $C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}O,HO$.

L'acide carbazotique est soluble dans l'eau et se dépose de cette dissolution en lamelles rectangulaires ou en prismes droits à six pans dont les bases sont remplacées par les sommets d'un octaèdre à base rhombe. Ces cristaux sont jaunes. L'acide carbazotique est soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa saveur est acide et amère; chauffé avec précaution, il se volatilise en partie; mais lorsqu'on le chauffe brusquement, il détone.

Le chlore, l'iode, l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, l'eau régale, l'acide sulfurique n'exercent aucune action sur l'acide carbazotique.

Mêlé avec du protosulfate de fer et de la baryte, il donne naissance, d'après M. Liebig, à un acide brun qui reste combiné à la baryte et qui a été nommé *acide nitro-hématique*.

Les *carbazotates* cristallisent avec facilité; leur saveur est amère; lors-

qu'on les chauffe brusquement, ils fusent; le carbazotate de plomb peut même détoner par le choc; les carbazotates de mercure et d'argent brûlent en répandant une vive lumière; le carbazotate de potasse est remarquable par son peu de solubilité dans l'eau. Une dissolution d'acide carbazotique précipite les sels de potasse; aussi cet acide est-il employé pour les caractériser.

ACIDE PHÉNIQUE NITROBICHLORÉ. $C^{12}H^{2}Cl^{2}(AzO^{4}),HO$.

Cet acide est jaune, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther; chauffé brusquement en vase clos, il se décompose avec dégagement de lumière. Il cristallise en prismes obliques à base rhombe.

CHLOROPICRINE. $C^{2}Cl^{3}AzO^{4}$.

La chloropicrine se forme par l'action du chlorure de chaux sur l'acide carbazotique. Elle est huileuse, volatile, incolore et transparente, d'une densité de 1,6657. Son odeur est très pénétrante. Chauffée avec du potassium, elle se décompose avec détonation. Elle bout à 120° et n'est pas inflammable; elle est presque insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

ÉTHER PHÉNIQUE. — SALITHOL. $C^{4}H^{5}O,C^{12}H^{5}O$.

Le salithol a été découvert par M. Cahours et étudié par M. Baly. M. Cahours considère ce corps comme l'*éther phénique*, l'anisol étant, suivant ce chimiste, l'éther phénométhylique.

Le salithol est incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; d'une odeur aromatique agréable. Son point d'ébullition est 173°. La potasse caustique ne lui fait éprouver aucune altération à froid ni à chaud : l'acide sulfurique fumant le dissout en formant un acide double qui donne, avec la baryte, un sel soluble et cristallisable. Le chlore agit vivement sur le salithol, dégage de l'acide chlorhydrique et produit une masse visqueuse qui a de la tendance à cristalliser.

Le brome forme trois composés :

Le salithol monobromé.	$C^{4}H^{5}O,C^{12}H^{4}BrO$.
Le salithol bibromé	$C^{4}H^{5}O,C^{12}H^{3}Br^{2}O$.
Le salithol tribromé.	$C^{4}H^{5}O,C^{12}H^{2}Br^{3}O$.

Traité par l'acide azotique fumant, le salithol se transforme par l'ébullition en *dinitrosalithol* ou *phénethol binitrique*. Si l'on fait passer dans une dissolution alcoolique de cette substance un courant d'acide sulfhydrique et d'ammoniaque, on obtient une nouvelle base, la *phénéthidine nitrée* $C^{16}H^{10}Az^{2}O^{6}$.

FURFUROL OU HUILE DE SON. $C^{10}H^4O^4$.

Cette substance huileuse, qui présente de l'analogie avec les hydrures ou aldéhydes, a été indiquée d'abord par M. Dœbereiner, examinée ensuite par M. Stenhouse et en dernier lieu par M. Fownes et M. Cahours : on l'obtient facilement en distillant 6 parties de son avec 5 parties d'acide sulfurique et 12 parties d'eau ; le récipient contient une eau qui tient le furfurol en dissolution. Cette eau distillée de nouveau, puis traitée par du chlorure de calcium, donne le furfurol pur. D'après des observations récentes de M. Cahours, le son donne environ 2,75 p. 100 de furfurol. Cette huile rappelle l'odeur de l'huile d'amande amère et de l'huile de cassia : à 15°, sa densité est de 1,68 ; elle bout à 161°. La formule $C^{10}H^4O^4$ représente 4 volumes de vapeur de furfurol. Le furfurol est très soluble dans l'alcool et dans l'eau et peut en être séparé par distillation en fractionnant les produits ; il se trouve dans la première partie distillée. L'acide sulfurique le colore en pourpre. Les alcalis le résinifient. La densité de vapeur du furfurol déterminée par M. Cahours est de 3,34.

Le furfurol traité par l'ammoniaque, donne, comme l'a reconnu M. Fownes, une substance cristalline, comparable à l'hydrobenzamide et que l'on a nommée *furfuramide* $C^{30}H^{12}Az^2O^6$.

La furfuramide, soumise à l'action d'une lessive étendue de potasse, se change en un alcali isomérique avec la furfuramide et nommé par M. Fownes *furfurine*.

La furfurine cristallise en longues aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther. Sa réaction est alcaline ; elle neutralise les acides les plus énergiques et forme avec un grand nombre d'acides, des sels cristallisables.

M. Cahours a reconnu récemment que la furfuramide, dissoute dans l'alcool et traitée par l'acide sulfhydrique, donne un nouveau corps, le *thiofurfol* $C^{10}H^4S^2O^2$, dans lequel la moitié de l'oxigène du furfurol se trouve remplacée par du soufre. M. Cahours a obtenu par la même méthode le *séléniofurfol* $C^{10}H^4Se^2O^2$.

Le thiofurfol, soumis à la distillation, se décompose et produit un corps cristallisé en longues aiguilles, qui a pour formule $C^{18}H^8O^4$.

CAMPHRES.

On trouve dans les végétaux un certain nombre d'huiles volatiles concrètes qui se rapprochent beaucoup par leurs propriétés de la substance solide et volatile que l'on retire du *Laurus camphora*. Ces huiles volatiles

sont désignées souvent sous le nom générique de *camphres*. Lorsqu'on les soumet à l'influence de l'acide phosphorique anhydre, elles perdent de l'eau et donnent naissance à un carbure d'hydrogène qui présente une certaine analogie avec l'essence de térébenthine.

CAMPHRE. $C^{20}H^{16}O^2$.

Le camphre s'extrait au Japon, en distillant avec une petite quantité d'eau les branches du *laurus camphora*. En Europe, on raffine ordinairement le camphre en le distillant avec de la chaux vive. Les huiles essentielles de plusieurs labiées tiennent souvent du camphre en dissolution. L'essence de lavande laisse déposer, d'après M. Dumas, une substance solide, qui est identique avec le camphre du *laurus camphora;* les essences de valériane et de semen-contra peuvent, d'après MM. Cahours et Gerhardt, se transformer en camphre lorsqu'on les traite par l'acide azotique.

Le camphre est blanc, solide, cassant, d'une saveur brûlante, d'une odeur caractéristique; il cristallise en octaèdres; on peut le pulvériser facilement lorsqu'on l'humecte avec de l'alcool; sa densité est de 0,996; il fond à 175° et bout à 204°; sa densité de vapeur est de 3,317; la formule $C^{20}H^{16}O^2$ représente 4 volumes de vapeur.

Le camphre se vaporise assez rapidement à la température ordinaire; lorsqu'on jette sur l'eau des fragments de camphre, ceux-ci s'agitent vivement, et présentent *un mouvement giratoire*. Lorsqu'on place verticalement dans de l'eau un cylindre de camphre, assez élevé pour qu'une partie se trouve en dehors du liquide, le camphre imprime par son évaporation un mouvement de va-et-vient à l'eau, et le cylindre se trouve bientôt coupé à la surface du liquide.

Le camphre est combustible et brûle à la manière des huiles essentielles; il est à peine soluble dans l'eau; 1000 parties d'eau ne dissolvent qu'une partie de camphre. L'eau peut dissoudre une plus grande quantité de camphre sous l'influence d'une pression considérable.

Le camphre est très soluble dans l'éther et dans l'alcool; on le précipite en poudre, lorsqu'on traite ces dissolutions par l'eau.

Le camphre, distillé avec quatre ou cinq fois son poids d'argile, se transforme en un corps huileux. Lorsqu'on fait passer de la vapeur de camphre sur de la chaux portée au rouge, il se forme de la naphtaline et une substance liquide que l'on a nommée *camphrone* (Frémy).

La camphrone est une huile légère, soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau et bouillant à 75°.

Le camphre, dissous dans du protochlorure de phosphore, et soumis à l'influence du chlore, a donné à M. Claus un corps chloré représenté par la formule $C^{20}H^{10}Cl^6O^2$.

Le brome se combine au camphre et produit un composé rouge cristallisant en beaux prismes droits à base rhombe, qui ont pour formule $C^{20}H^{16}O^{2}Br^{2}$. Ce corps est décomposé par l'eau et régénère du brome et du camphre.

L'acide phosphorique anhydre peut, sous l'influence de la chaleur, enlever au camphre 2 équivalents d'eau et le transformer en *cymène* $C^{20}H^{16}$.

D'après M. Delalande, lorsqu'on traite le camphre par dix fois son poids d'acide sulfurique, on le transforme en un liquide isomérique avec le camphre.

L'acide azotique dissout à froid le camphre, et forme une combinaison liquide qui a reçu le nom d'*azotate de camphre*. Cette dissolution, traitée par l'eau, est immédiatement décomposée et laisse déposer du camphre.

Le camphre a la propriété de s'unir à plusieurs acides. Il absorbe de grandes quantités d'acide sulfureux, d'acide chlorhydrique et de vapeur hypo-azotique. Toutefois, d'après M. Bineau, la combinaison du camphre avec les gaz acides ne présente pas la fixité des combinaisons définies; elle varie beaucoup avec le degré de température et l'intensité de la pression. Ainsi à + 24°, et à une pression de $0^{m},524$, 100 parties de camphre absorbent 25,5 d'acide sulfureux, tandis qu'elles en absorbent 72 parties à + 2° et $0^{m},650$ et 70,5 parties à + 4° et à $0^{m},70$.

Le *sulfite de camphre* dissout, en conservant l'état liquide, une quantité de camphre d'autant plus grande que la température est plus élevée. Le produit saturé de camphre à 20°, en contient 4 parties pour 1 p. d'acide sulfureux.

La proportion de gaz acide chlorhydrique qu'absorbe le camphre, quoique très variable, l'est moins cependant que celle du gaz sulfureux. Elle se trouve, tantôt au-dessus, tantôt au-dessous de celle qui correspondrait à des volumes égaux de vapeur de camphre et de gaz acide chlorhydrique.

L'acide hypo-azotique forme avec le camphre un composé liquide; en faisant intervenir l'acide sulfureux, il se produit une combinaison blanche, cristalline, déliquescente, qui se décompose spontanément au contact de l'air.

Le camphre, soumis à l'action d'un mélange refrigérant, absorbe la vapeur d'acide sulfurique anhydre et produit une masse molle, bleuâtre, dont l'eau sépare la plus grande partie du camphre sans aucune altération.

Les acides fluosilicique et sulfhydrique n'ont aucune action sur le camphre, à la température ordinaire.

Lorsqu'on fait bouillir le camphre avec l'acide azotique, il se produit d'abord de l'azotate de camphre qu'un excès d'acide azotique transforme en un acide particulier auquel on a donné le nom d'*acide camphorique*.

ACIDE CAMPHORIQUE. $C^{20}H^{14}O^{6},2HO$.

On prépare ordinairement l'acide camphorique en chauffant dans une cornue de verre un mélange de 1 partie de camphre et de 10 parties d'acide azotique du commerce; la liqueur évaporée est traitée ensuite par du carbonate de potasse qui détermine ainsi la séparation du camphre en excès; on fait cristalliser le camphorate de potasse dont on retire l'acide par les procédés ordinaires.

L'acide camphorique cristallise en petites aiguilles, d'une saveur acide et amère; peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool et l'éther; fusibles à 70°. Lorsqu'on le chauffe à une température plus élevée, il se transforme en *acide camphorique anhydre*. L'acide camphorique est bibasique. Les camphorates sont représentés par la formule générale $(MO)^{2},C^{20}H^{14}O^{6}$.

D'après M. Bouchardat, l'acide camphorique dévie les rayons de lumière polarisée à droite, comme le camphre dont il dérive par une simple oxidation.

L'acide camphorique, traité par l'acide sulfurique anhydre, forme à chaud un acide appelé *acide sulfocamphorique*, qui a pour formule $C^{9}H^{7}O^{3}SO^{2},3HO$ (Walter) Cet acide cristallise en prismes à six pans, incolores, très solubles dans l'eau, d'une saveur très acide, solubles dans l'alcool et l'éther : il se décompose par la chaleur.

ACIDE CAMPHORIQUE ANHYDRE. $C^{20}H^{14}O^{6}$.

L'acide camphorique anhydre cristallise en prismes allongés; il fond à 217° et bout à 270°. Sa densité est de 1,94 à 20°; il est à peine soluble dans l'eau; quand on le laisse un certain temps en contact avec ce liquide, il s'hydrate et reproduit l'acide camphorique hydraté. On l'obtient par la distillation de l'acide camphorique hydraté ou de l'acide camphovinique.

En traitant une dissolution alcoolique d'acide camphorique anhydre par l'ammoniaque anhydre, on obtient un composé cristallin qui a pour formule $AzH^{3},HO,C^{20}H^{14}O^{5}AzH^{2}$. Ce corps, traité par une dissolution alcoolique très concentrée de sels de plomb ou d'argent, perd un équivalent d'ammoniaque et donne des sels qui ont pour formule :

$AgO,C^{20}H^{14}O^{5},AzH^{2}$.

$PbO,C^{20}H^{14}O^{5},AzH^{2}$.

Soumis à l'action d'un acide fort, le composé $AzH^{3},HO,C^{20}H^{14}O^{5}AzH^{2}$ donne des cristaux bien déterminés d'*acide camphoramique*.

Par la distillation, l'acide camphoramique et le camphoramate d'ammoniaque donnent de la *camphorimide*.

Lorsqu'on chauffe de l'aniline avec l'acide camphorique anhydre, on obtient un mélange de deux anilides. Si on reprend le mélange à chaud par l'ammoniaque étendue, l'*acide camphoranilique* se dissout et le *camphoranile* reste à l'état insoluble.

Le camphoranile est solide et cristallin ; soluble dans l'éther et dans l'alcool, insoluble dans l'eau froide. Il fond à 116°.

L'acide camphoranilique est peu soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Fondu avec de la potasse caustique, il dégage de l'aniline.

ACIDE CAMPHOVINIQUE. — ÉTHER CAMPHORIQUE.

L'acide camphovinique $C^4H^5O,C^{20}H^{14}O^6,HO$ est transparent, incolore, d'une saveur amère très désagréable ; il est très peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Cet acide bout à 196° ; sa densité est de 1,095 à 20°5 ; par la distillation sèche, il donne de l'*éther camphorique*.

L'*éther camphorique* $(C^4H^5O)^2,C^{20}H^{14}O^5$ est liquide ; sa consistance est huileuse, son odeur légèrement ambrée ; il possède une saveur amère très désagréable et une odeur forte. Sa densité à la température de 16° est de 1,029 ; il bout à 285°.

ACIDE CAMPHOLIQUE. $C^{20}H^{17}O^3,HO$.

Lorsqu'on fait passer de la vapeur de camphre à une température de 400° sur un mélange de potasse et de chaux, il ne se dégage aucun gaz et le camphre se transforme en un sel de potasse qui a reçu le nom de *campholate de potasse* (Delalande).

L'acide campholique est solide ; sa saveur est acide ; il fond à 80°, bout à 250°. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide campholique, distillé avec l'acide phosphorique anhydre, donne le *campholène* $C^{18}H^{26}$ qui bout à 135°. La distillation du campholate de chaux produit la *campholone* $C^{38}H^{34}O^2$.

HUILE DE CAMPHRE. $C^{20}H^{16}O$.

Les branches du *Laurus camphora*, distillées avec de l'eau, donnent un mélange de camphre et d'une huile essentielle qui porte le nom d'*huile de camphre*. Cette huile est liquide, sa densité est de 0,910 ; elle présente avec le camphre une relation fort remarquable. Sa formule est en effet $C^{20}H^{16}O$; or, le camphre ayant pour composition $C^{20}H^{16}O^2$, on voit que ces deux corps ne diffèrent entre eux que par un équivalent d'oxigène. Lorsqu'on expose l'huile de camphre à l'influence de l'oxigène,

elle absorbe rapidement ce gaz et se change en camphre solide. L'acide azotique transforme également l'huile de camphre en camphre. L'huile de camphre paraît être la substance qui précède le camphre dans l'organisation végétale.

CAMPHRE DE BORNÉO. $C^{20}H^{18}O^{2}$.

La substance que l'on extrait du *dryabalanops camphora* porte le nom de *camphre solide de Bornéo*. Ce corps se présente sous la forme de petits cristaux blancs, très friables, qui sont des prismes à six faces, fusibles à 198° qui bouillent à 212° et distillent sans altération. Sa saveur est chaude et brûlante. Lorsqu'on le traite par l'acide phosphorique anhydre, il perd deux équivalents d'eau et donne naissance à un carbure d'hydrogène, le *bornéène*, $C^{20}H^{16}$, isomérique avec l'essence de térébenthine.

Le bornéène est plus léger que l'eau, entièrement incolore, volatil sans décomposition. Il bout à 160°, forme avec l'acide chlorhydrique un composé $C^{20}H^{16},HCl$ et dévie à gauche le plan de polarisation, mais beaucoup plus que l'essence de térébenthine. L'essence de valériane, distillée sur de la potasse, donne un carbure d'hydrogène identique avec le bornéène. M. Gerhardt pense que c'est ce carbure d'hydrogène qui, en s'hydratant comme l'essence de térébenthine, produit le camphre de Bornéo.

D'après M. Gerhardt, la substance qui porte le nom de *camphre liquide de Bornéo* a aussi pour composition $C^{20}H^{16}$. Ce corps est plus léger que l'eau, insoluble dans ce liquide; il bout vers 165°.

Le camphre solide de Bornéo, traité par l'acide azotique, perd 2 équivalents d'hydrogène et donne naissance au camphre des laurinées $C^{20}H^{16}O^{2}$. (Pelouze.)

ESSENCE DE MENTHE. $C^{20}H^{20}O^{2}$.

L'essence de menthe du commerce provenant de la menthe poivrée est un mélange d'une substance liquide et d'un corps solide qui présente de l'analogie avec le camphre.

L'essence de menthe concrète a été examinée par M. Walter. Elle se dépose en prismes incolores, peu solubles dans l'eau, très solubles au contraire dans l'alcool et l'éther. Elle fond à 34° et bout à 213°. Sa densité de vapeur est de 5,62.

L'essence de menthe concrète perd, sous l'influence de l'acide phosphorique, 2 équivalents d'eau et produit un carbure d'hydrogène $C^{20}H^{18}$, qui est le *menthène*.

Le menthène est liquide, incolore, très fluide; son odeur est fraîche et agréable; sa densité est de 0,85; il bout à 163°. Le menthène, traité par

le chlore et par le perchlorure de phosphore, donne les composés $C^{20}H^{17}Cl$ et $C^{10}H^{8}Cl^{2}$.

ESSENCE DE CÈDRE CONCRÈTE. $C^{32}H^{26}O^{2}$.

On retire du bois de cèdre de Virginie une essence qui contient une partie concrète dont l'examen a été fait par M. Walter. Ce corps cristallise facilement dans l'alcool ; il fond à 74° et bout à 282°. Sa densité de vapeur est de 8,4. Le perchlorure de phosphore forme avec l'essence de cèdre un composé chloré qui correspond au produit obtenu dans la même réaction avec l'essence de menthe. L'essence de cèdre, distillée avec de l'acide phosphorique anhydre, donne un carbure d'hydrogène, le *cédrène*, $C^{32}H^{24}$. Ce carbure est huileux, aromatique ; sa saveur est poivrée ; sa densité à 15° est de 0,984 ; il bout à 248° ; sa densité de vapeur est de 7,5 ; elle correspond à 4 volumes.

ESSENCE DE SASSAFRAS.

L'essence de laurus sassafras est jaune, d'une saveur âcre, d'une odeur qui rappelle celle du fenouil. Elle laisse déposer par un froid très vif des cristaux volumineux de *sassafrol* $C^{10}H^{5}O^{2}$. La densité de vapeur de ce corps est de 5,856. En versant du brome sur ces cristaux, il se produit une matière soluble, cristallisable, représentée par la formule $C^{10}H^{2}Br^{3}O^{2}$.

HELLÉNINE. $C^{15}H^{10}O^{2}$.

Lorsqu'on distille la racine d'aulnée avec de l'eau ou qu'on la traite par l'alcool, on en extrait une substance odorante qui a reçu le nom d'*hellénine*.

L'hellénine cristallise en prismes quadrilatères blancs ; elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther ; elle fond à 72°, bout vers 280°, et répand une odeur qui rappelle l'essence de patchouli. Ses propriétés ont été surtout examinées par M. Gerhardt.

L'hellénine, soumise à l'influence de l'hydrate de potasse, dégage de l'hydrogène et se transforme en une substance résineuse qui reste en combinaison avec la potasse.

L'acide sulfurique réagit sur l'hellénine et forme avec cette substance l'*acide sulfo-hellénique*. L'hellénine est attaquée par le chlore et l'acide azotique : il se produit de la *chlorhellénine* et de la *nitro-hellénine*. Dans ces composés, 1 équivalent d'hydrogène se trouve remplacé par 1 équivalent de chlore ou 1 équivalent d'acide hypo azotique. En distillant de l'hellénine avec de l'acide phosphorique anhydre, on forme un carbure d'hydrogène, l'*hellénène* $C^{15}H^{8}$, qui est jaunâtre, plus léger que l'eau et qui bout vers 295°.

COUMARINE. $C^{18}H^6O^4$.

MM. Boutron et Boulay ont retiré des fèves *tonka*, au moyen de l'alcool, une substance cristalline qu'ils ont nommée *coumarine*. La coumarine, d'après les observations de M. Guillemette, existe dans les fleurs du mélilot. MM. Delalande et Bleibtreu ont fait récemment une étude complète de la coumarine. Cette substance est blanche ; elle fond à 50° et bout à 270° ; son odeur est aromatique et agréable ; elle est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide. Les cristaux de coumarine appartiennent, d'après M. de Laprovostaye, au système rhomboïdal et forment des prismes rectangulaires droits. Traitée par l'acide azotique fumant, elle produit un corps cristallin, la *nitrocoumarine*, $C^{18}H^5(AzO^4)O^4$.

Lorsqu'on fait chauffer la coumarine avec un excès de potasse, il se produit de l'acide salicylique et un acide particulier, l'*acide coumarique*, qui a pour formule $C^{18}H^8O^6$.

L'acide coumarique cristallise facilement ; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. En comparant sa composition à celle de la coumarine, on voit qu'il ne diffère de cette dernière substance que par 2 équivalents d'eau dont la potasse a déterminé la fixation.

ASARINE. $C^{20}H^{13}O^5$.

L'essence d'asarum a été examinée pour la première fois par MM. Blanchet et Sell : son étude a été reprise par M. Schmidt. Cette essence fond à 120°, se dissout facilement dans l'acide azotique qui forme avec elle une matière résinoïde rouge incristallisable. Le chlore la convertit en une huile verte qui bout à 220° et qui a pour formule $C^{20}H^{11}Cl^2O^5$.

ATHAMANTINE. $C^{24}H^{15}O^7,HO$.

L'athamantine a été extraite pour la première fois par M. Winckler de l'*athamanta oreoselinum*. Elle a été étudiée ensuite par MM. Winckler et Schnedermann. Sous l'influence de l'acide sulfurique concentré et de la potasse, elle donne de l'acide valérianique.

L'athamantine a une odeur de graisse rance : elle n'est pas volatile et se détruit par la distillation. Elle est insoluble dans l'eau, elle fond dans l'eau bouillante et se réduit en gouttes jaunâtres plus pesantes que l'eau : elle est soluble dans l'alcool, dans l'éther, dans les huiles grasses et dans les essences.

Le gaz chlorhydrique est absorbé par l'athamantine ; il se forme une combinaison cristalline qui se dédouble par la chaleur, en acide valérianique et en *oréosélone* $C^{14}H^5O^3$.

L'oréosélone constitue une masse amorphe, poreuse, d'un blanc gri-

sâtre, inodore et insipide, fusible à 190°, insoluble dans l'eau, soluble en petites proportions dans l'alcool et l'éther.

Lorsqu'on fait bouillir dans l'eau l'athamantine saturée de gaz chlorhydrique, elle s'y dissout; l'acide valérianique passe à la distillation et l'on obtient, par le refroidissement de la liqueur, de longues aiguilles blanches d'*oréoséline* $C^{14}H^{6}O^{4}$.

L'oréoséline est soluble dans l'eau bouillante, très peu soluble dans l'eau froide, soluble dans les alcalis; elle est isomérique avec l'acide benzoïque hydraté.

HUILE DE GIROFLE.

Lorsqu'on distille avec de l'eau les boutons de fleurs du *caryophyllus aromaticus* qui portent le nom de *clous de girofle*, on obtient l'huile de girofle brute. M. Ettling a démontré que cette huile est un mélange d'une substance acide qu'il nomme *acide eugénique*, et d'un carbure d'hydrogène qui est isomérique avec l'essence de térébenthine. Ces deux substances se séparent au moyen de la potasse, qui ne dissout que l'acide eugénique. L'acide eugénique est liquide, incolore, oléagineux; sa densité est de 1,055; son odeur rappelle celle des clous de girofle; il bout à 243°. Il a pour formule $C^{20}H^{12}O^{4}$. Il absorbe rapidement l'oxigène de l'air en se résinifiant : cet acide forme avec la potasse, la soude, la baryte, la magnésie, etc., des sels cristallisables, et avec l'oxide de plomb un sel qui a pour formule $(PbO)^{3},(C^{20}H^{12}O^{4})^{2}$.

L'eau que l'on a distillée sur des clous de girofle laisse déposer, au bout de quelque temps, une substance qui cristallise en écailles nacrées, et que M. Bonastre a nommée *eugénine*. Cette substance est isomérique avec l'acide eugénique; elle se colore en rouge sous l'influence de l'acide azotique.

L'essence de girofle laisse déposer, au bout de quelque temps, sous la forme d'aiguilles, une substance que l'on a nommée *caryophylline* et qui a pour formule $C^{20}H^{16}O^{2}$. Cette substance est isomérique avec le camphre de laurinées : elle se dissout avec facilité dans l'alcool et l'éther.

ESSENCE D'ABSINTHE.

D'après des observations que l'on doit à M. Leblanc, l'essence d'absinthe brute, rectifiée à plusieurs reprises sur de la chaux, est isomérique avec le camphre du Japon : cette essence bout à 204°. Sa densité à 24° est de 0,973. Son pouvoir rotatoire s'exerce à droite. L'acide phosphorique anhydre la décompose en un carbure d'hydrogène $C^{20}H^{14}$ qui est l'isomère du cymène et du camphogène.

ESSENCE DE ROSE.

L'essence de rose est un mélange de deux huiles ; l'une est solide jusqu'à 95°, bout à 300°, et présente la composition du gaz oléfiant. La partie liquide de l'essence de rose est celle qui répand l'odeur de rose ; elle paraît oxigénée ; sa composition n'est pas connue.

ESSENCES DE LAVANDE ET D'ASPIC.

L'essence de lavande présente une odeur forte, aromatique, une saveur brûlante et amère ; sa densité est de 0,898 ; elle se dissout dans l'alcool et dans l'acide acétique concentré. L'essence de lavande est oxigénée. Sa composition et ses propriétés sont mal connues. Proust a constaté le premier qu'elle laissait quelquefois déposer une substance solide qu'il regardait comme du camphre ordinaire. Cette assertion a été vérifiée par M. Dumas. La proportion de camphre contenue dans l'essence de lavande s'élève jusqu'au quart et quelquefois même jusqu'à la moitié de son propre poids.

L'essence d'aspic fournie par une variété de lavande (*lavendula latifolia*) ressemble beaucoup à la précédente, mais elle a une odeur moins agréable. Elle contient aussi en dissolution une grande quantité de camphre.

Les essences de lavande et d'aspic, qui ont dans le commerce une valeur peu considérable, sont employées en grande quantité dans la parfumerie commune.

ESSENCE DE CAMOMILLE.

Cette essence est remarquable par sa belle couleur bleue, qu'elle conserve quand on la distille avec de l'eau. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther. Un froid considérable la solidifie et permet d'en séparer des lamelles d'un stéaroptène incolore. La composition de l'essence de camomille correspond à celle du camphre de laurier $C^{20}H^{16}O^{2}$.

L'étude de l'essence de camomille est encore incomplète.

L'essence de camomille romaine (*anthemis nobilis*) a été examinée récemment par M. Gerhardt. Cette essence, d'une couleur verdâtre et d'une odeur suave, est un mélange d'un hydrogène carboné, de la classe des camphènes, et d'une huile oxigénée qui se convertit en acide angélique par la fusion avec la potasse, et en acide valérianique par l'action de la potasse alcoolique.

ESSENCE DE RUE.

D'après MM. Cahours et Gerhardt, la plus grande partie de l'essence de rue se compose d'une huile oxigénée $C^{20}H^{20}O^{2}$ que l'acide azotique fu-

mant transforme en acide caprique $C^{20}H^{20}O^4$, et en acide pélargonique $C^{18}H^{18}O^4$.

L'essence de rue $C^{20}H^{20}O^2$ bout à 228°. Sa densité est de 5,84. Distillée sur du chlorure de zinc fondu, elle donne un hydrogène carboné dont la nature n'est pas bien connue. Par l'action de l'acide chlorhydrique, elle subit une modification isomérique.

ESSENCE DE CARVI.

L'essence de carvi se compose de deux huiles essentielles, le *carvène* $C^{10}H^8$ et le *carvacrol* $C^{20}H^{14}O^2$.

Le carvène est une huile incolore, très fluide, plus légère que l'eau, d'une odeur faible et agréable, d'une saveur aromatique; elle bout à 173°; elle est presque insoluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et dans l'éther; elle absorbe l'acide chlorhydrique et forme un composé solide cristallisé qui fond à 50°,5.

Le carvacrol est une huile incolore, d'une odeur particulière et désagréable, d'une saveur piquante très persistante; elle bout à 232°. Elle est plus pesante que l'eau, peu soluble dans ce liquide, très soluble dans l'alcool et dans l'éther; elle brûle avec une flamme claire et fuligineuse. L'acide phosphorique anhydre la transforme en *carvène*.

HUILES ESSENTIELLES SULFURÉES.

On trouve, dans l'organisation végétale, un certain nombre d'huiles essentielles qui contiennent du soufre au nombre de leurs éléments. Telles sont les huiles de moutarde noire, de raifort, de cochléaria, de houblon, d'assa-fœtida, d'ail, etc.

La graine de moutarde, le cochléaria, le raifort, paraissent contenir la même huile volatile, tandis que l'huile que l'on retire de l'ail diffère par ses propriétés de l'huile de moutarde. Des recherches récentes et d'un grand intérêt, que l'on doit à MM. Wertheim et Will, ont permis d'établir entre les huiles de moutarde et d'ail un rapport de composition fort remarquable.

L'essence d'ail C^6H^5S serait le sulfure d'un radical binaire, l'*allyle* C^6H^5, dont l'huile de moutarde serait le sulfocyanure C^6H^5,C^2AzS^2 : aussi M. Gerhardt a-t-il pu produire artificiellement l'huile de moutarde au moyen de l'huile d'ail, et réciproquement, revenir à l'huile d'ail en décomposant l'huile de moutarde.

HUILE DE MOUTARDE. $C^8H^5AzS^2$.

L'huile de moutarde ne préexiste pas dans les semences de *sinapis*

nigra. Elle résulte de l'action d'un ferment que l'on a nommé *myrosine* sur un sel que l'on extrait facilement de la moutarde, et qui a reçu le nom de *myronate de potasse*. Les phénomènes qui accompagnent la production de l'huile de moutarde constituent la *fermentation sinapisique* (MM. Robiquet, Bussy, Boutron et Fremy).

La découverte du myronate de potasse est due à MM. Robiquet et Bussy.

La myrosine est incristallisable, et se rapproche, par toutes ses propriétés, des substances albumineuses: elle se coagule par l'action de la chaleur, des acides et de l'alcool; ainsi coagulée, elle a perdu la propriété de réagir sur le myronate de potasse et de produire l'huile volatile de moutarde : cette propriété n'est pas du reste détruite sans retour, et elle reparaît au bout d'un certain temps, lorsque la myrosine est abandonnée dans l'eau.

Le myronate de potasse forme de beaux cristaux volumineux et transparents. Il est inaltérable à l'air, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu; il ne précipite aucun sel métallique.

Pour obtenir l'huile de moutarde, c'est-à-dire pour faire réagir la myrosine sur le myronate de potasse, on distille avec de l'eau les semences du *sinapis nigra*, que l'on a préalablement soumises à la pression pour en extraire une certaine quantité d'huile grasse. On obtient une huile jaune, plus lourde que l'eau, que l'on purifie par une seconde distillation en présence de l'eau.

L'essence de moutarde est liquide, incolore, transparente, d'une densité de 1,010 à $+ 15°$. Son odeur est vive, pénétrante et désagréable. Appliquée sur la peau, cette essence la désorganise presque immédiatement. Elle bout à 148°. Sa densité de vapeur est de 3,50. La formule $C^8H^5AzS^2$ représente 4 volumes de vapeur d'essence de moutarde.

L'huile de moutarde dissout à chaud le soufre et le phosphore, et les laisse cristalliser par le refroidissement : traitée par du potassium, elle produit du sulfocyanure de potassium et de l'huile d'ail (Gerhardt). L'huile de moutarde, chauffée pendant deux heures à une température de 120° dans un tube fermé, avec un mélange de chaux et de soude caustique, se change en oxide d'allyle C^6H^5O, dans lequel 1 équivalent d'oxigène remplace l'équivalent de soufre contenu dans l'huile d'ail.

Lorsqu'on met l'essence de moutarde en contact avec de l'ammoniaque liquide, elle forme une combinaison cristalline (MM. Dumas et Pelouze), qui, d'après M. Will, présente tous les caractères d'une base organique; il la nomme *thiosinnamine*. Cette substance a pour formule $C^8H^8Az^2S^2$; elle résulte par conséquent de la combinaison de 1 équivalent d'huile de moutarde et de 1 équivalent d'ammoniaque : $C^8H^5AzS^2 + AzH^3 = C^8H^8Az^2S^2$.

Lorsqu'on traite la thiosinnamine par l'oxide de mercure, on forme

du sulfure de mercure et une nouvelle base organique, la *sinnamine*, qui a pour formule $C^8H^6Az^2$.

Si l'on fait agir sur l'huile de moutarde de l'oxide puce de plomb en présence de l'eau, l'huile essentielle perd à la fois du soufre et du carbone, et se transforme en une base que M. Will nomme *sinapoline*, qui a pour formule $C^{14}H^{12}Az^2O^2$.

THIOSINNAMINE. $C^8H^8Az^2S^2$.

La thiosinnamine cristallise en prismes à base rhomboïdale, inodores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, sans action sur les réactifs colorés; les alcalis caustiques n'en dégagent l'ammoniaque qu'avec lenteur; elle fond à 70°. Cette base se combine avec les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, mais ses sels ne sont pas cristallisables. Elle absorbe facilement le gaz chlorhydrique, et le composé qui en résulte forme un sel double avec le bichlorure de platine $C^8H^8Az^2S^2,HCl,PtCl^2$.

SINNAMINE. $C^8H^6Az^2$.

Cette substance, découverte par MM. Robiquet et Bussy, a été examinée ensuite par M. Simon, qui a démontré qu'elle devait être considérée comme une véritable base organique.

On prépare la sinnamine en chauffant au bain-marie la thiosinnamine avec de l'oxide de plomb nouvellement précipité :

$$C^8H^8Az^2S^2 + 2PbO = 2PbS + C^8H^6Az^2 + 2HO.$$

La sinnamine possède une réaction franchement alcaline; elle est inodore, d'une saveur amère; elle précipite les sels de cuivre, de plomb, d'argent et de peroxide de fer; elle forme, avec différents acides, et principalement avec l'acide oxalique, des sels cristallisés. Le chlorhydrate de sinnamine donne, avec le perchlorure de platine, un précipité jaune cristallin, peu soluble.

SINAPOLINE. $C^{14}H^{12}Az^2O^2$.

Cette base se forme, comme l'a reconnu M. Simon, dans la réaction de la baryte ou de l'oxide de plomb sur l'essence de moutarde :

$$(C^8H^5AzS^2)^2 + 6BaO + 2HO = C^{14}H^{12}Az^2O^2 + 2BaS + 2(PbO,CO^2).$$

La sinapoline cristallise en lamelles grasses au toucher; elle est soluble dans l'eau, sa réaction est alcaline; elle absorbe le gaz chlorhydrique et forme un composé qui a pour formule :

$$C^{14}H^{12}Az^2O^2,HCl.$$

Une dissolution aqueuse de sinapoline précipite les bichlorures de platine et de mercure.

SINAPISINE.

Lorsqu'on traite la moutarde blanche par l'alcool à 36°, on extrait une substance cristalline et sulfurée qui a reçu le nom de *sinapisine*. Cette substance, dont on doit la découverte à MM. O. Henry et Garot, peut, sous l'influence de la myrosine, éprouver une sorte de fermentation et se transformer en un principe piquant qui ne préexiste pas dans la moutarde blanche (MM. Boutron et Fremy).

ESSENCE D'AIL. C^6H^5S.

L'étude importante de l'essence d'ail ou *sulfure d'allyle* est due à M. Wertheim.

Pour obtenir l'huile d'ail, on distille avec de l'eau des gousses d'ail. On obtient une huile brute, pesante et fétide qui contient une grande quantité d'essence ; cette huile est rectifiée d'abord au bain-marie, puis distillée avec du potassium. M. Wertheim a obtenu encore l'huile d'ail en traitant l'huile de moutarde par du sulfure de potassium.

L'huile d'ail est liquide, incolore, limpide, d'une odeur repoussante, plus légère que l'eau; légèrement soluble dans ce liquide, très soluble dans l'alcool et l'éther. Elle se décompose lorsqu'on la chauffe à 150°; elle n'est décomposée ni par les acides, ni par les alcalis étendus ; l'acide azotique la détruit rapidement.

L'huile d'ail agit sur les dissolutions métalliques et donne naissance à des composés que M. Wertheim considère comme des combinaisons doubles de sulfure d'allyle et de sulfure métallique.

Le sulfure d'allyle est attaqué par l'azotate d'argent, il se forme un composé cristallin représenté par la formule suivante :

$$AgO,C^6H^5O,AzO^5.$$

En traitant ce corps par l'ammoniaque, M. Wertheim a obtenu une huile qui a la composition de l'oxide d'allyle C^6H^5O, et qui, dans son contact avec l'azotate d'argent, reproduit immédiatement le composé précédent.

Nous rappellerons du reste, que l'on obtient l'oxide d'allyle C^6H^5O en chauffant l'essence de moutarde avec la chaux sodique.

HUILE ESSENTIELLE DE RAIFORT.

M. Hubatka obtient l'huile essentielle de Raifort en distillant la racine de cette plante avec les 2/3 de son poids d'eau. Il opère dans un

alambic en verre, car l'huile attaque le cuivre et l'étain. Il la rectifie par une nouvelle distillation, et il la dessèche sur du chlorure de calcium.

L'huile essentielle de raifort est limpide et possède tous les caractères de l'huile essentielle de moutarde; comme celle-ci, elle se combine au gaz ammoniac. M. Hubatka a trouvé pour sa composition la formule $C^8H^{16}Az^2S$.

Les plantes appartenant à la famille des crucifères ne donnent pas d'essence, quand, au lieu de les distiller avec de l'eau, on les dessèche préalablement et qu'on les chauffe à 100°; lorsqu'on les épuise par de l'alcool, ce liquide ne contient pas d'huile, et le résidu distillé avec de l'eau ne fournit aucune essence. Il résulte des expériences de M. Pless : 1° que les grains et les feuilles du *thlaspi arvense*, distillés avec de l'eau, donnent un mélange d'essences de moutarde et d'ail; 2° que la première de ces deux essences se produit seule par la distillation, en présence de l'eau, des plantes suivantes : *iberis amara ; capsella bursa pastoris ; raphanus raphanistrum ; sisymbrium officinale*. D'après M. Wertheim, les racines d'*alliara officinalis* contiennent au printemps une petite quantité d'essence identique avec l'huile essentielle de moutarde. Le *lepidium ruderale*, le *lepidium sativum*, et le *lepidium compostum*, fournissent une huile sulfurée différente des essences de moutarde et d'ail.

L'essence de la graine de capucine (*tropæolum majus*) et l'essence d'assafœtida contiennent du soufre.

D'après M. Bernays, on reconnaît facilement les huiles sulfurées en mettant l'eau saturée de ces huiles avec du zinc et de l'acide sulfurique; l'hydrogène qui se dégage est mêlé alors d'acide sulfhydrique.

RÉSINES.

GÉNÉRALITÉS SUR LES RÉSINES.

Les substances résineuses ont une grande importance industrielle. Elles sont abondantes dans la végétation; mais leur étude chimique laisse encore beaucoup à désirer. On les extrait ordinairement en pratiquant sur les troncs de certains arbres des incisions qui laissent écouler des mélanges de résine et d'huile essentielle. On opère la séparation de ces deux corps en distillant la résine naturelle à feu nu ou bien en présence de l'eau.

Les résines présentent un certain nombre de propriétés générales qui ont été exposées dans un travail remarquable que l'on doit à M. Unverdorben. Leur consistance est variable. Elles sont souvent solides et translucides ; on les obtient rarement incolores. Quelques unes sont plus lourdes que l'eau ; elles deviennent électriques par le frottement et ne conduisent pas l'électricité.

Les résines sont toutes insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool à chaud; leur dissolution alcoolique, mélangée avec de l'eau, devient laiteuse et la résine s'en sépare. Quelques unes, telles que la résine copal, sont insolubles dans l'alcool.

La plupart des résines sont solubles dans l'éther. Cependant quelques unes comme la résine de jalap, ne s'y dissolvent pas.

En général les résines se dissolvent dans les huiles fixes et les huiles volatiles.

Quelques résines peuvent cristalliser, mais en général elles sont incristallisables. Lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, elles se ramollissent, entrent en fusion et donnent naissance par la distillation à des carbures d'hydrogène solides, liquides et gazeux, à de l'acide phénique, etc.

Elles sont toutes combustibles : leur flamme est peu éclatante, très fuligineuse et laisse un dépôt charbonneux. L'oxigène n'exerce pas ordinairement d'action sur les résines ; on cite cependant la résine de de gayac, qui, exposée à l'air, se colore fortement en bleu.

Le chlore décolore les résines ; l'acide sulfurique les dissout souvent sans les altérer ; quelquefois il les colore en rouge. Lorsqu'on chauffe un mélange d'acide sulfurique et de résine, il se dégage de l'acide sulfureux, de l'acide carbonique, de l'oxide de carbone et l'on obtient un résidu qui a reçu le nom de *tannin artificiel*. M. Chevreul a soumis les tannins artificiels à une étude générale et a démontré qu'ils étaient formés par la combinaison de la substance organique avec l'acide sulfurique. Cette observation peut être considérée comme le point de départ des recherches qui ont été entreprises dans la suite sur les acides doubles.

Les alcalis dissolvent souvent les résines, qui se comportent dans ce cas comme des acides faibles. L'acide azotique les oxide avec énergie.

M. Unverdorben a proposé de diviser les résines en résines *positives* et résines *négatives*. Les résines négatives ou acides, comme la colophane, rougissent les couleurs végétales et se combinent aux bases. Les résines positives ou indifférentes ne s'unissent pas aux bases et n'exercent aucune action sur les couleurs végétales.

Les résines forment avec les bases des sels qui portent le nom de *résinates* et que l'on nomme improprement *savons de résine*. Les savons de résines moussent dans l'eau comme les savons formés par les corps gras, mais ils ne sont pas précipités par le sel marin comme les savons ordinaires.

M. Unverdorben a démontré que les résines sont ordinairement des mélanges de plusieurs corps résineux qu'il a séparés, soit au moyen des dissolvants tels que l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine, soit en ajoutant dans les dissolutions alcooliques de résines, des dissolutions également alcooliques de sels métalliques, tels que les acétates de plomb ou de cuivre qui précipitent certaines résines en combinaison avec l'oxide métallique et laissent les autres en dissolution dans l'alcool. M. Unverdorben a donné aux corps résineux extraits d'une résine naturelle, les noms de *résine alpha*, *bêta*, *gamma*, etc.

Les résines dérivent en général de carbures d'hydrogène ou d'huiles essentielles qui, en absorbant l'oxigène, se résinifient. C'est ainsi que l'essence de térébenthine $C^{20}H^{16}$ se transforme en *colophane* $C^{20}H^{16}O^{2}$ en absorbant deux équivalents d'oxigène.

Quelques chimistes admettent que les carbures d'hydrogène, ou les essences dans leur résinification, perdent de l'hydrogène en absorbant l'oxigène.

On a divisé les substances résineuses en cinq classes.

La première comprend les matières résineuses qui sont formées par une huile et une résine acide.

On place dans la seconde classe les substances résineuses qui contiennent une huile et une résine neutre.

La troisième comprend les résines qui ne sont pas accompagnées d'huiles volatiles.

On range dans la quatrième classe les *gommes-résines*, c'est-à-dire les substances qui peuvent être considérées comme des mélanges de résine et de matière gommeuse.

La cinquième classe comprend les *baumes*.

TÉRÉBENTHINES.

Les térébenthines sont des composés naturels formés par le mélange d'une résine acide de consistance molle avec une huile essentielle. Elles proviennent, pour la plupart, des arbres de la famille des conifères. Les principales sont :

La *térébenthine de Bordeaux* qui appartient au *pinus maritima* : elle est d'une odeur désagréable et d'une saveur âcre et amère.

La *térébenthine de Venise, d'Alsace* : elle provient du *pinus picea* (*abies pectinata*) ; elle est transparente ; sa saveur est amère.

La *térébenthine ordinaire* ou *des Vosges* découle du *pinus larix* (*larix europæa*).

La *térébenthine de Boston*, du *pinus australis*.

La *térébenthine d'Amérique* provient du *pinus strobus*.

La *térébenthine de Hongrie*, du *pinus mughos*.

La *térébenthine des monts Carpathes*, du *pinus cimbra*.

Le *baume du Canada* provient de l'*abies balsamea* : il est presque incolore, d'une saveur âcre.

Le *baume de la Mecque* découle du *balsamodendron gileadense* et *opobalsamum*.

La *térébenthine de Chio* est produite par le *terebenthina pistacina* : elle est d'une couleur citrine verdâtre, d'une odeur agréable, analogue à celle du fenouil, d'une saveur parfumée.

La *sandaraque* s'extrait du *juniperus communis*.

Le *baume de copahu* provient des *copaifera officinalis* et *bijuga* (famille des légumineuses).

TÉRÉBENTHINE ORDINAIRE.

La térébenthine ordinaire provient du *pinus larix* (*larix europæa*).

Pour extraire la térébenthine, on enlève, à partir de quelques centimètres de terre, une bande d'écorce de $0^m,12$ de large sur $0^m,30$ de haut; on pratique alors une incision de $0^m,007$ de profondeur sur $0^m,03$ de hauteur, et l'on place au-dessous de l'incision une petite terrine dans laquelle vient se rendre la térébenthine. Lorsque la matière résineuse ne s'écoule plus, on pratique une nouvelle incision au-dessus de la première, et ainsi de suite jusqu'à la hauteur de 5 mètres.

Un arbre, dans les Landes, dure soixante-quinze ans et peut donner par an 4 kilogr. de térébenthine.

On purifie la térébenthine, qui est toujours mélangée de matières ligneuses, en l'exposant au soleil ou à la vapeur, et en la décantant lorsqu'elle est devenue liquide. La partie solide est distillée dans des appareils en fonte ou en cuivre : c'est elle qui donne l'essence.

125 kilogr. de térébenthine donnent environ 15 kilogr. d'essence et 110 de matière résineuse qui porte le nom de *colophane*. Lorsque le bois est épuisé, on le coupe en morceaux, et en le distillant on obtient un goudron qui, mélangé au brai gras, sert dans le calfatage des navires.

COLOPHANE.

Cette résine n'est pas un principe immédiat pur : elle contient tantôt deux, tantôt trois acides isomériques, qui sont désignés sous les noms d'*acides sylvique*, *pimarique* et *pinique*. D'après M. Laurent, ces trois acides ont le même équivalent, qui est exprimé par $C^{40}H^{29}O^3,HO$. Leurs sels ont pour formule $MO,C^{40}H^{29}O^3$.

L'acide sylvique est obtenu en traitant la colophane par de l'alcool à 60°, qui ne dissout ni l'acide pimarique ni l'acide pinique. La dissolu-

tion concentrée laisse déposer en se refroidissant des lames rhomboïdales, incolores d'acide sylvique.

L'acide sylvique est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther. Il forme avec la potasse, la soude et l'ammoniaque des sels solubles, mais incristallisables.

L'acide pinique constitue la résine amorphe qui se trouve dans la colophane. Il a les plus grandes analogies avec l'acide sylvique.

La térébenthine qui s'écoule du *pinus maritima* contient, à la place de l'acide pinique, un autre acide que M. Laurent a décrit sous le nom d'*acide pimarique*. L'acide pimarique cristallise en prismes à base rectangulaire ou en prismes droits à six pans. Il est soluble dans l'alcool bouillant et surtout dans l'éther ; il fond à 125°.

L'acide pimarique cristallisé se transforme à la longue en *acide pimarique amorphe*, qui ressemble beaucoup à l'acide pinique, s'il n'est l'acide pinique même. L'acide pimarique qui a été fondu n'éprouve aucune modification. M. Laurent a fait voir que l'acide pimarique cristallisé dans l'alcool exige, pour se dissoudre, 10 fois son poids de ce liquide, tandis que le même acide, après avoir été fondu et réduit en poudre, peut se dissoudre presque instantanément dans son propre volume d'alcool. Cette dissolution est accompagnée d'une circonstance digne de remarque: une partie considérable de l'acide pimarique se sépare de la liqueur et repasse à la modification cristallisée.

L'acide pimarique, soumis à la distillation, produit un acide que M. Laurent considère comme identique avec l'acide sylvique. Il se forme aussi dans cette distillation une substance huileuse $C^{40}H^{28}O^{2}$ que M. Laurent a nommée *pimarone*.

L'acide pimarique, dissous dans l'acide sulfurique concentré, puis précipité par l'eau, éprouve, d'après M. Laurent, une hydratation, perd sa propriété de cristalliser et se change en *acide hydropimarique* $C^{40}H^{33}O^{4},HO$.

L'acide pimarique, soumis à l'action de l'acide azotique, se change en un acide que M. Laurent a nommé *acide azomarique* ou *nitromarique*, et qui a pour formule $C^{40}H^{26}(AzO^{4})^{2}O^{8}$.

Cet acide est jaune, amorphe, résineux et insoluble; par la chaleur, il se ramollit et se décompose en entrant en fusion. Son sel ammoniacal, qui est très soluble, se dessèche en plaques rouges, orangées, transparentes. Cet acide est bibasique.

M. Caillot a trouvé dans la térébenthine de Strasbourg une substance cristalline qu'il a nommée *abiétine*, et qui est accompagnée d'*acide abiétique*. Ce chimiste a constaté dans cette térébenthine la présence de l'acide succinique.

La colophane est décomposée par la distillation. 1,200 kil. de résine donnent, quand on les distille, 45 kil. d'huile essentielle, 410 kil. d'huile peu volatile, 950 kil. de goudron.

On trouve dans les produits de cette distillation quatre carbures d'hydrogène différents qui ont été étudiés par MM. Pelletier et Walter. L'un a été nommé *rétinaphte*, il bout à 108°, et a pour formule $C^{14}H^{8}$. Il a la même composition que le benzoène obtenu par M. Deville dans la distillation de la résine du baume de Tolu. Le second a été nommé *rétinyle* $C^{10}H^{12}$; il bout à 150°. Le troisième est le *rétinole* $C^{32}H^{16}$, il entre en ébullition à 240°. Enfin le quatrième est la *métanaphtaline*, qui est isomérique avec la naphtaline. La métanaphtaline est blanche, cristalline, elle fond à 67° et bout à 325°. On donne au mélange de ces différents carbures d'hydrogène le nom d'*huile de résine.*

La partie de l'huile de résine qui bout entre 108 et 150°, et qui est un mélange de rétinaphte et de rétinyle, est employée dans l'industrie pour remplacer l'essence de térébenthine dans quelques unes de ses applications.

La partie qui bout vers 240°, et que l'on peut considérer comme du rétinole, entre dans la composition de certaines encres d'imprimerie. Mélangée à la chaux, elle forme une sorte de graisse que l'on désigne dans le commerce sous le nom de *graisse noire*, et qui sert à graisser les roues, les machines, etc.

Le rétinole n'a pu être employé jusqu'ici en mélange avec les huiles grasses pour servir d'huile à brûler ; même dans de petites proportions, il rend la flamme des lampes très fuligineuse. Le rétinole ne peut entrer dans la composition des mélanges de céruse et d'huile qui servent à la peinture : il s'évapore au bout de quelque temps et laisse la céruse sous forme pulvérulente.

Les huiles de résine ont été employées dans la préparation du gaz de résine qui possède un pouvoir éclairant très intense.

Lorsqu'on distille la colophane avec la chaux, on obtient deux substances liquides. L'une a été nommée *résinone ;* elle bout à 78° ; l'autre a été appelée *résinéone ;* son point d'ébullition est de 148°. Il se forme dans cette distillation de l'acide carbonique qui reste uni à la chaux (Fremy).

BAUME DE COPAHU.

La composition chimique du baume de copahu a été étudiée avec soin par Gerber et Stolze. Cette matière résineuse contient une huile volatile, une résine acide, l'acide *copahuvique* ou *copahurésinique*, et une résine visqueuse.

L'acide copahuvique a été étudié par MM. Rose et Schweitzer : il est inodore, soluble dans l'éther et dans l'alcool. Ses combinaisons avec les bases sont aussi solubles dans ces liquides.

SANDARAQUE.

La sandaraque est une résine d'un jaune très pâle, d'une odeur très faible. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, insoluble dans l'essence de térébenthine. Cette résine se compose, suivant M. Johnston, de trois résines acides. La première a pour formule $C^{40}H^{62}O^{5}$. C'est une poudre blanche ou jaune, peu fusible, à peine soluble dans l'alcool. La seconde a pour formule $C^{46}H^{62}O^{6}$. Elle est d'un jaune clair, se ramollit à 100°, se dissout aisément dans l'alcool froid et forme au moins les trois quarts de la résine naturelle. La troisième a pour formule $C^{40}H^{60}O^{6}$. Elle forme une poudre jaune pâle soluble dans l'alcool bouillant et peu fusible.

Les résines de la seconde classe sont les substances auxquelles M. Bonastre a donné le nom de *sous-résines*. Il faut ranger dans cette classe la résine animé, la résine élémi, le mastic, la cire de palmier. On ne peut pas les considérer comme des acides, car elles ne paraissent pas s'unir avec les alcalis; leur étude est encore incomplète.

RÉSINE COWDIE.

La résine cowdie provient du *dammara australis :* elle est très fusible, d'une couleur d'ambre clair. L'alcool la sépare en deux produits : l'un est une résine acide que M. R. Thomson a appelée *acide dammarique*, et l'autre une résine neutre qu'il a appelée *dammarane*.

L'acide dammarique a pour formule $C^{40}H^{30}O^{6},HO$.

La dammarane $C^{40}H^{31}O^{5}$ est une résine blanche et cassante.

La résine cowdie donne à la distillation sèche une huile de couleur d'ambre qui bout à une température plus élevée que l'eau : elle a reçu le nom de *dammarol* et a pour formule $C^{40}H^{24}O^{3}$. Distillée avec cinq ou six fois son poids de chaux vive, cette résine donne la *dammarone;* liquide, soluble dans l'alcool, bouillant à 122°.

RÉSINE COPAL.

Parmi les résines de la troisième classe, la plus remarquable sans aucun doute est la résine copal, qui sert à la préparation des vernis durs de bonne qualité. Cette résine s'écoule de l'*hymenæa verrucosa ;* elle est très dure, presque incolore, sans odeur ni saveur. Sa densité est de 1,139; cette résine fond en s'altérant; elle est presque insoluble dans l'alcool anhydre; elle se ramollit dans de l'alcool bouillant et finit par se dissoudre sous l'influence de la vapeur d'alcool : elle se gonfle dans l'éther et se dissout ensuite. Elle est à peine soluble dans les alcalis.

Lorsqu'on broie la résine copal et qu'on la garde à l'étuve pendant un mois, elle absorbe l'oxigène de l'air, perd du carbone, et devient très soluble dans l'éther et même dans l'alcool. On tire souvent parti de cette propriété pour préparer certains vernis.

D'après M. Unverdorben, le copal contiendrait jusqu'à cinq résines différentes, dont quatre acides et une neutre.

M. Filhol a retiré du copal trois résines dont il a déterminé la composition :

1° $C^{40}H^{31}O^{5}$ soluble dans l'alcool anhydre ;

2° $C^{40}H^{31}O^{3}$ insoluble dans l'alcool et l'éther ;

3° $C^{40}H^{31}O^{2}$ insoluble dans tous les dissolvants.

Le copal que l'on fait fondre et que l'on brûle pendant quelques secondes éprouve une altération et devient propre à entrer dans la composition des vernis gras.

RÉSINE LAQUE.

Cette résine exsude de plusieurs arbres de l'Inde par suite de piqûres faites aux arbres par la femelle d'un insecte hémiptère *coccus lacca.* C'est cet insecte qui donne à la résine laque la couleur rouge qui la caractérise.

La composition de la résine laque est très complexe ; on peut en retirer cinq résines différentes.

On trouve dans le commerce deux espèces de laque : la *laque en bâtons* et la *laque en écailles*, qui résulte de la fusion de la première.

La résine laque a plusieurs usages fort importants ; c'est elle qui sert à souder les pièces de terre et de faïence. On la fait entrer dans la fabrication de la cire à cacheter. Une bonne cire à cacheter est formée de 48 parties de laque en écaille, de 12 parties de térébenthine, de 1 partie de baume du Pérou et de 36 parties de vermillon.

SUCCIN. — AMBRE JAUNE. — ÉLECTRON.

Ce corps doit être considéré comme une résine fossile ; il se trouve dans les terrains d'argile plastique et dans la partie inférieure des terrains crétacés. On le récolte surtout sur les côtes méridionales de la Baltique en Prusse. Il forme des rognons jaunes et transparents, assez semblables à la gomme, mais plus fragiles. Sa cassure est conchoïde ; sa couleur varie du jaune au brun ; sa densité est de 1,081 ; il fond à 287° ; il brûle en répandant une odeur agréable, et laisse un résidu charbonneux ; il est insoluble dans l'eau : l'alcool absolu ou l'éther n'en dissolvent que 10 à 12 p. 100 de leur poids ; après avoir été fondu, le succin est devenu complétement soluble dans l'alcool ; ainsi modifié, il peut entrer dans la composition du vernis.

Le succin donne, à la distillation, plusieurs carbures d'hydrogène li-

quides, dont le point d'ébullition varie de 140 à 190°; ces carbures sont isomériques avec l'essence de térébenthine : il se forme dans cette distillation un acide volatil que l'on a nommé *acide succinique*.

On obtient une plus grande quantité d'acide succinique en grillant le succin avec une faible proportion d'acide sulfurique. L'acide succinique paraît, du reste, préexister en partie dans le succin, car on peut le retirer en traitant cette résine, préalablement pulvérisée, par des dissolutions alcalines.

D'après M. Reich, le succin distillé avec une dissolution concentrée de potasse caustique, produit un sublimé cristallin, identique avec le camphre ordinaire. Déjà M. Dœpping avait annoncé que le succin, traité par l'acide azotique, donnait naissance à du camphre.

RÉSINE ICICA.

Cette résine a été étudiée par M. Francis Scribe; elle se présente sous la forme de petites masses ou de grains opaques, d'un blanc jaunâtre, d'une odeur douce et agréable. La résine icica est peu soluble dans l'alcool; elle est un mélange de trois résines neutres, qui sont la *bréane*, l'*icicane* et la *colophane*.

La bréane est blanche, nacrée, sèche au toucher, cristallisant avec facilité en petites aiguilles étoilées, non phosphorescentes, parfaitement neutres, brûlant avec une flamme fuligineuse, insolubles dans l'eau et les alcalis, presque insolubles à froid dans l'alcool, fusibles à 157°.

L'icicane diffère de la bréane par sa composition et par sa solubilité dans l'alcool, qui dissout 1/100 de bréane et 2/100 d'icicane. Elle paraît avoir beaucoup d'analogie avec la céroxyline.

RÉSINE DE GAÏAC.

La résine de gaïac provient du *gaiacum officinale*. Elle a pour propriété caractéristique de se colorer en bleu sous l'influence des rayons violets du spectre et de se décolorer par les rayons rouges. Ce phénomène de coloration est dû évidemment à une oxidation, car il peut être produit immédiatement par le chlore. L'acide sulfureux décolore la résine de gaïac bleue.

Les produits de la distillation de la résine de gaïac ont été examinés par MM. Pelletier, Deville et Sobrero. On a obtenu d'abord une substance huileuse qui a été nommée *gaïacyle*, et qui a pour formule $C^{10}H^8O^2$. Cette substance est incolore; son odeur rappelle celle de l'huile d'amande amère; elle bout à 118°. Sa densité est de 0,874. Le gaïacyle, exposé à l'air, absorbe l'oxigène et se transforme en une substance blanche et cristallisable en très belles lames.

Le gaïacyle est accompagné d'une autre substance liquide que l'on a nommée *hydrure de gaïacyle*, qui a pour formule $C^{14}H^{8}O^{4}$. Ce corps ne diffère de l'hydrure de salicyle que par 2 équivalents d'hydrogène qu'il contient en plus. Il est incolore. Sa densité à 22° est de 1,119; il bout à 210°; sa densité de vapeur est de 4,9. Il est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'alcool et l'éther; il s'unit aux bases, et donne avec elles des composés cristallins; il réduit les sels d'or et d'argent et ramène au minimum les sels de peroxide de fer et de cuivre. Il forme, quand on le traite par le chlore et le brome, des acides cristallisés qui sont représentés par les formules $C^{14}H^{4}Cl^{4}O^{4}$ — $C^{14}H^{4}Br^{4}O^{4}$.

GOMME AMMONIAQUE.

La *gomme ammoniaque* s'écoule de la racine d'une plante connue sous le nom d'*heracleum gummiferum*. On la trouve tantôt sous la forme de grains blancs, jaunes ou rougeâtres, tantôt sous la forme de gâteaux mêlés de sable ou de sciure de bois. Son odeur alliacée et desagréable est due à la présence d'une huile volatile qu'elle contient. Cette gomme-résine se ramollit dans la main; traitée par l'alcool froid, elle donne par l'évaporation, d'après M. Johnston, une résine qui a pour formule $C^{40}H^{24}O^{8}$.

ASSA FŒTIDA.

L'*assa fœtida* s'extrait par incision de la racine du *ferula assa fœtida*, qui croît en Perse. On le trouve en larmes ou bien en masses rougeâtres parsemées de larmes blanches. Cette résine rougit par le contact de l'air et se ramollit facilement. M. Johnston a retiré de l'assa fœtida une résine qui a pour formule $C^{40}H^{26}O^{10}$.

En distillant l'assa fœtida avec de l'eau, on obtient une huile très volatile plus légère que l'eau, qui possède une odeur fétide et alliacée. Cette huile est à peine soluble dans l'eau, très soluble au contraire dans l'alcool et l'éther. D'après M. Zeise, elle contient du soufre et peut être représentée par la formule $C^{15}H^{8}S^{2}O$.

EUPHORBE.

L'*euphorbe* s'extrait par incision de l'*euphorbia officinalis*. Il se trouve dans le commerce en larmes irrégulières; il est inodore, mais sa saveur, qui ne se manifeste qu'au bout de quelque temps, est âcre et désagréable. Appliqué sur la peau, il produit un effet vésicant comparable à celui des cantharides. M. Johnston a retiré de l'euphorbe une résine qui a pour formule $C^{40}H^{31}O^{6}$.

GALBANMU.

Le *galbanum* se retire du *bubon galbanum*. Son odeur est camphrée; sa saveur est brûlante, et ensuite fraîche et amère.

La résine de galbanum, qui, d'après M. Johnston, a pour formule $C^{40}C^{22}O^{7}$, soumise à la distillation, donne naissance à une huile qui est d'un beau bleu indigo, et qui se dissout dans l'alcool en communiquant à ce liquide sa couleur bleue.

RÉSINE DE JALAP.

La *résine de jalap* s'extrait de la racine du *convolvulus jalappa*. Lorsqu'on la chauffe ou qu'on la frotte, elle répand une odeur désagréable et caractéristique. Cette résine, purifiée par plusieurs lavages à l'éther, est incolore, transparente, insoluble dans l'eau et dans l'éther, très soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique. M. Kayser lui a donné le nom de *rhodéorétine*, et lui attribue la formule $C^{42}H^{35}O^{20}$. Cette résine se colore en rouge carmin sous l'influence de l'acide sulfurique concentré.

En s'unissant aux bases, elle fixe 1 équivalent d'eau et donne un acide faible, l'*acide rhodéorétinique*, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther; il est inodore et d'une saveur amère.

Une dissolution alcoolique de rhodéorétine, traitée par l'acide chlorhydrique, change cette résine en une substance liquide, le *rhodéorétinol*, qui a pour formule $C^{30}H^{23}O^{4}$. Dans cette réaction, il se forme en même temps du glucose.

L'acide rhodéorétinique, traité par l'acide chlorhydrique, donne aussi du rhodéorétinol.

L'éther qui a servi à la purification de la rhodéorétine, retient une autre résine molle, brunâtre, acide, d'une saveur très âcre, d'une odeur de jalap.

Il existe encore dans le commerce une autre espèce de racine de jalap qui donne une résine particulière acide, soluble dans l'éther, inodore, insipide, cassante, fusible: elle a reçu le nom de *pararhodéorétine*, et a pour formule $C^{42}H^{34}O^{18}$.

RÉSINES DE LA RACINE DE RHUBARBE.

La racine de rhubarbe contient, suivant MM. Dœpping et Schlossberger, trois résines solubles dans l'alcool.

Aporétine. Cette résine est brune, peu soluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans la potasse et dans l'ammoniaque, peu soluble dans l'alcool, même à chaud.

Phaiorétine. Cette substance est d'un jaune brun, très peu soluble dans l'eau et dans l'éther, très soluble dans l'alcool.

Erythrorétine. Cette résine est d'un jaune foncé, d'une saveur faible. Elle fond au-dessus de 100°, se dissout dans l'alcool, difficilement dans

l'eau et dans l'éther. Elle forme avec les alcalis des dissolutions d'un rouge pourpre très riche.

SANG-DRAGON.

Le *sang-dragon* s'extrait du *dracœna draco*. Cette substance est ordinairement d'un brun rouge. MM. Boudault et Glenard ont constaté, dans les produits de sa distillation, du benzoène $C^{14}H^{8}$, du cinnamène $C^{18}H^{8}$, de l'acide benzoïque, de l'acétone et une huile oxigénée qui donne de l'acide benzoïque sous l'influence de la potasse.

GOMME-GUTTE.

La *gomme-gutte* paraît provenir du *stalagmites cambogioides* qui croît dans l'île de Ceylan. On la trouve sous la forme de masses cylindriques; d'une saveur âcre, faible; sa poudre est d'un jaune très éclatant; l'eau forme avec elle une sorte d'émulsion. D'après M. Braconnot, elle contient 80 parties de résine jaune, 19 parties de gomme et des traces de substances étrangères.

La résine contenue dans la gomme-gutte est séparée facilement au moyen de l'éther; elle est d'un rouge hyacinthe; sa poussière est d'un très beau jaune. Elle jouit de propriétés acides très tranchées; ses combinaisons avec les alcalis sont rouges et précipitables, comme les savons, par le sel marin. Cette résine, d'après M. Büchner, devrait être représentée par la formule $C^{60}H^{35}O^{12}$. La gomme qui accompagne la résine dans la gomme-gutte aurait, d'après M. Büchner, la même composition que l'amidon.

GOMME D'OLIVIER.

M. Pelletier a retiré du suc résineux de l'olivier sauvage une substance cristalline à laquelle il a donné le nom d'*olivile*. Ce corps présente une grande analogie avec les résines; ses propriétés ont été examinées récemment par M. Sobrero.

Pour obtenir l'olivile, on sépare d'abord de la gomme d'olivier la résine soluble dans l'éther, puis on traite le résidu par l'alcool bouillant. L'olivile cristallise par le refroidissement.

L'olivile est blanche, inodore, d'une saveur amère. Elle cristallise en petits prismes, groupés en étoiles, peu solubles dans l'eau et dans l'éther. L'olivile se dissout en toutes proportions dans l'alcool bouillant et dans les alcalis; elle fond à 120°. Sa dissolution aqueuse réduit les sels d'or et d'argent.

L'olivile cristallisée dans l'eau a pour formule $C^{28}H^{18}O^{10},2HO$. Dans le vide elle devient $C^{28}H^{18}O^{10},HO$; à 108°, elle perd 1 équivalent d'eau et devient $C^{28}H^{18}O^{10}$.

Soumise à la distillation, l'olivile donne naissance à l'*acide pyrolivilique* qui, d'après M. Sobrero, a pour formule $C^{20}H^{12}O^{4},HO$.

L'acide chromique oxide l'olivile, et forme un composé qui a pour formule $Cr^{2}O^{3},C^{28}H^{18}O^{13}$.

MYRRHE.

La myrrhe provient du *balsamodendron myrrha*. Elle a la forme de larmes pesantes, aromatiques, rouges, irrégulières, demi-transparentes, fragiles et brillantes dans leur cassure. Elle se compose d'une huile essentielle, le *myrrhol*, et d'une résine, la *myrrhine*.

Le myrrhol est épais, d'une couleur jaune vineux, et d'une odeur pénétrante. Il est plus léger que l'eau ; il a pour formule $C^{44}H^{3}O^{4}$.

La myrrhine fond à environ 90°. Chauffée à 168°, elle donne un liquide très acide, l'*acide myrrhique*, qui a pour formule $C^{40}H^{32}O^{8}$.

SAGAPENUM.

Le *sagapenum* est une résine molle, d'une odeur très désagréable, qui donne à la distillation de l'huile essentielle ; elle forme avec l'alcool une dissolution d'une couleur jaune clair qui, par l'évaporation, laisse déposer une résine liquide à 100° et d'une odeur alliacée qui a pour formule $C^{40}H^{58}O^{9}$.

OLIBAN OU ENCENS.

L'oliban est un mélange de plusieurs gommes-résines. La plus grande partie de l'oliban se compose d'une résine acide qui a pour formule $C^{40}H^{61}O^{6}$.

Cette résine répand en brûlant une odeur des plus agréables. Elle est accompagnée d'une quantité variable d'huile essentielle.

M. Johnston a en outre trouvé dans l'oliban une résine qui a pour formule $C^{40}H^{64}O^{4}$, qui ressemble à la colophane.

OPOPONAX.

L'opoponax est une résine rougeâtre à l'extérieur et d'un jaune marbré de rouge à l'intérieur, d'une saveur âcre et amère, d'une odeur aromatique très forte.

Elle contient une résine verte qui, traitée par l'alcool, donne une solution brune foncée, et, par l'évaporation, une résine brune d'une odeur particulière, fusible à 100°, qui a pour formule $C^{40}H^{50}O^{14}$.

SCAMMONÉE.

La scammonée, mise en digestion avec de l'alcool à froid, donne une dissolution jaune pâle qui, par l'évaporation, abandonne une résine

jaune, opaque, dure, cassante, fusible à 142°, qui a pour formule $C^{40}H^{66}O^{20}$.

BAUMES.

Les baumes constituent les substances résineuses de la cinquième classe.

Il résulte d'un travail général, publié récemment sur les baumes (1), que ces substances résineuses ne sont pas toujours caractérisées, comme on le pensait autrefois, par la présence de l'acide benzoïque, mais qu'il existe deux espèces de baumes distinctes l'une de l'autre : 1° les baumes à acide benzoïque ; 2° les baumes à acide cinnamique. Cette distinction une fois établie, on a déterminé la nature des corps qui, dans les baumes, produisent la substance résineuse, l'acide cinnamique et l'acide benzoïque.

Les baumes exposés à l'air, s'épaississent peu à peu, et souvent même finissent par se solidifier complétement. Pour déterminer les modifications qu'un baume peut éprouver à l'air, il faudrait donc examiner un baume non altéré, c'est-à-dire le prendre au moment même où il s'écoule des arbres qui le produisent. Malheureusement les baumes, tels qu'on les trouve dans le commerce, sont déjà résinifiés en partie. On peut les considérer comme des mélanges d'huile essentielle, de différentes matières résineuses et d'acide cinnamique ou d'acide benzoïque. Il est probable qu'un baume non altéré serait liquide et ne contiendrait ni résine, ni acides benzoïque et cinnamique.

Parmi les baumes à acide benzoïque pur, nous citerons le benjoin. Le baume du Pérou liquide ne contient, au contraire, que de l'acide cinnamique. Il existe certains baumes qui donnent à la fois de l'acide benzoïque et de l'acide cinnamique.

BAUME DU PÉROU LIQUIDE.

On trouve dans le commerce deux baumes du Pérou : l'un est liquide, l'autre est solide. Ce dernier baume provient probablement de l'altération du premier et ressemble beaucoup au baume de Tolu.

Le baume du Pérou liquide contient deux substances fort intéressantes : l'une est liquide et a été nommée *cinnaméine ;* l'autre est solide, cristallisable, isomérique avec l'hydrure de cinnamyle : on lui a donné le nom de *métacinnaméine* (Fremy).

Pour obtenir la cinnaméine pure, on peut avoir recours à deux méthodes : 1° On ajoute dans du baume du Pérou liquide une dissolution concentrée de potasse et l'on agite rapidement : il se forme un magma brun,

(1) Frémy, *Recherches générales sur les baumes.*

qui est un mélange de résinate et de cinnamate de potasse insoluble dans la cinnaméine, qui se trouve ainsi isolée et que l'on décante immédiatement; 2° on dissout le baume du Pérou dans de l'alcool à 36°; on ajoute dans la liqueur une dissolution alcoolique de potasse; le cinnamate de potasse reste en dissolution dans l'alcool, tandis que le résinate de potasse se précipite. La liqueur alcoolique, traitée par l'eau, laisse précipiter la cinnaméine.

La cinnaméine est liquide, légèrement colorée en jaune; son odeur est faible et agréable; elle est à peine soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Elle tache le papier comme les huiles grasses. La distillation la décompose en partie. Elle a pour formule $C^{54}H^{26}O^{8}$.

La cinnaméine, soumise à l'influence de la potasse, éprouve une sorte de saponification, se change en cinnamate de potasse et produit en outre un corps neutre que l'on a nommé *péruvine* (Fremy):

$$\underbrace{C^{54}H^{26}O^{8}}_{\text{Cinnaméine.}} = \underbrace{(C^{18}H^{7}O^{3})^{2}}_{\text{Ac. cinnamique.}} + \underbrace{C^{18}H^{12}O^{2}.}_{\text{Péruvine.}}$$

Si l'on fait chauffer la cinnaméine avec de l'hydrate de potasse, il se dégage de l'hydrogène, et l'on obtient encore du cinnamate de potasse; mais il ne se forme alors que des quantités très faibles de péruvine.

La réaction de la potasse sur la cinnaméine est représentée par la formule suivante : $C^{54}H^{26}O^{8} + 3KO + HO = 3(KO,C^{18}H^{7}O^{3}) + H^{6}$.

L'acide sulfurique agit sur la cinnaméine et la transforme, même à froid, en une substance résineuse qui a pour formule $C^{54}H^{30}O^{12}$. On voit que la transformation de la cinnaméine en résine, sous l'influence de l'acide sulfurique, est due à un phénomène d'hydratation; la production d'une résine par l'hydratation de la cinnaméine pourrait expliquer la formation des résines dans les baumes.

L'acide azotique agit sur la cinnaméine, produit une résine jaune et une quantité très notable d'huile d'amande amère. La cinnaméine, placée dans une cloche remplie d'oxigène, absorbe lentement ce gaz et se transforme en acide cinnamique.

La *péruvine* est, comme nous l'avons dit, la substance qui se forme dans l'action de la potasse à froid sur la cinnaméine. Elle a pour formule $C^{18}H^{12}O^{2}$: elle contient 4 équivalents d'hydrogène de plus que l'hydrure de cinnamyle $C^{18}H^{8}O^{2}$.

La péruvine est liquide, plus légère que l'eau, très volatile; peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther : son odeur est agréable et aromatique. L'acide azotique la transforme en partie en hydrure de benzoïle; la potasse même en fusion n'agit pas sur la péruvine.

La *métacinnaméine* est une substance cristalline que l'on trouve dans

quelques échantillons de baume du Pérou, mais qui n'existe pas dans tous. Pour l'obtenir, il suffit d'exposer pendant plusieurs jours la cinnaméine à une température de plusieurs degrés au-dessous de zéro ; elle se dépose alors en cristaux parfaitement blancs. La métacinnaméine est isomérique avec l'hydrure de cinnamyle; sa formule est donc $C^{18}H^{8}O^{2}$: elle est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther; la potasse la transforme facilement en cinnamate de potasse. Soumise à l'influence du chlore gazeux, la métacinnaméine produit du chlorure de cinnamyle.

Ce que nous venons de dire sur les propriétés de la cinnaméine et de la métacinnaméine, prouve clairement que l'acide cinnamique qui existe dans le baume du Pérou provient de l'oxidation des deux corps dont nous avons donné les propriétés : quant à la partie résineuse, on peut admettre qu'elle provient de l'hydratation de la cinnaméine.

Le baume du Pérou est maintenant employé dans les laboratoires pour préparer l'acide cinnamique.

BAUME DE TOLU.

Le baume de Tolu s'extrait par incision de l'écorce du *toluifera balsamum* qui croît dans l'Amérique méridionale, près de Carthagène et de Tolu. Il est jaune ; son odeur est balsamique et agréable ; il est tantôt visqueux comme la térébenthine, et tantôt dur comme le benjoin. Il contient une substance résineuse qui paraît être un mélange de plusieurs résines de consistances différentes. L'acide libre du baume de Tolu n'est que de l'acide cinnamique pur : en effet, le baume de Tolu, traité un grand nombre de fois par une solution bouillante de carbonate de soude, ne donne que de l'acide cinnamique.

La partie résineuse du baume de Tolu est formée de deux résines distinctes ; l'une est très soluble dans l'alcool froid, tandis que l'autre y est peu soluble.

La résine α $C^{12}H^{38}O^{6}$ s'obtient en épuisant le baume par l'alcool froid et évaporant ; elle est brune, cassante, d'une saveur brûlante. Elle est soluble dans l'éther et dans les alcalis.

La résine β $C^{36}H^{20}O^{10}$ est insoluble dans l'alcool, très cassante ; d'une couleur jaune brunâtre ; elle se dissout dans la potasse caustique.

La résine α, dissoute dans la potasse et abandonnée à l'air, se change en résine β.

Les résines du baume de Tolu, traitées par l'acide azotique, forment à la distillation de l'essence d'amande amère. 4 kil. de baume de Tolu visqueux, distillés avec de l'eau, ont donné à M. Deville 8 gram. environ d'une essence complexe qui paraît être un mélange de cinnaméine et d'un carbure d'hydrogène que M. Deville a nommé *tolène*. Ce carbure d'hy-

drogène, dont la composition a été fixée par M. E. Kopp, a pour formule $C^{10}H^8$. Il bout vers 160°. Sa densité à 10° est de 0,858. Sa saveur est piquante, légèrement poivrée ; son odeur rappelle un peu celle de l'élémi.

M. Deville a examiné la nature des corps pyrogénés qui se produisent dans la distillation de la résine du baume de Tolu : il a reconnu parmi ces produits la présence de l'acide benzoïque, de l'acide cinnamique, d'un liquide très remarquable qui serait identique avec l'éther benzoïque, et d'un carbure d'hydrogène qu'il a nommé *benzoène*, et dont il a fait connaître avec détail toutes les propriétés.

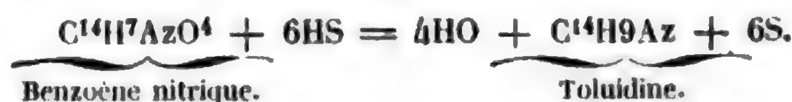
BENZOÈNE OU ANISÈNE. $C^{14}H^8$.

Le benzoène est incolore, très fluide, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'éther. Son odeur se rapproche beaucoup de celle du benzène. Sa densité à 10° est de 0,87 ; il bout à 108°. M. Deville a pu préparer au moyen du benzoène les composés suivants :

Acide sulfobenzoénique.	$C^{14}H^8,(SO^3),2HO$.
Sulfobenzoénate de baryte. . .	$BaO,C^{14}H^7S^2O^5$.
Benzoène nitrique.	$C^{14}H^7AzO^4$.
Benzoène binitrique	$C^{14}H^6(AzO^4)^2$.
Benzoène chloré.	$C^{14}H^7Cl$.
Chlorhydrate de benzoène trichloré.	$C^{14}H^5Cl^3,HCl$.
Bichlorhydrate de benzoène trichloré.	$C^4H^5Cl^3,(HCl)^2$.
Trichlorhydrate de benzoène quintichloré.	$C^{14}H^3Cl^3,(HCl)^3$.
Benzoène séchloré.	$C^{14}H^2Cl^6$.

MM. Glénard et Boudault ont constaté la présence du benzoène dans les produits de la distillation du sang-dragon ; ils avaient donné à ce carbure d'hydrogène le nom de *dracyle*. En le traitant par un grand excès d'acide azotique, ils ont obtenu un acide blanc, cristallin, qu'ils ont nommé *acide nitrodracylique*, qui a pour formule $C^{16}H^6(AzO^4)O^4$.

MM. Muspratt et Hoffmann ont reconnu qu'en soumettant le benzoène nitrique $C^{14}H^7AzO^4$ à l'action alternative de l'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique, il se déposait du soufre et que l'on obtenait une base organique qu'ils ont nommée *toluidine* $C^{14}H^9Az$:



$$\underbrace{C^{14}H^7AzO^4}_{\text{Benzoène nitrique.}} + 6HS = 4HO + \underbrace{C^{14}H^9Az}_{\text{Toluidine.}} + 6S.$$

La toluidine cristallise en larges lamelles solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther ; elle fond à 40° et bout à 198°. Elle verdit le sirop de violette et bleuit le papier rouge de tournesol ; elle se colore en rouge par l'ac-

tion de l'acide azotique. Cette base forme avec les différents acides des sels cristallisables.

M. Cahours a obtenu la *nitrotoluidine* $C^{14}H^{8}(AzO^{4})Az$, en traitant le benzoène binitrique par le sulfhydrate d'ammoniaque.

LIQUIDAMBAR.

On connaît dans le commerce deux espèces de liquidambar, le liquidambar liquide et le liquidambar visqueux. Le baume liquide présente au point de vue chimique la plus grande analogie avec le baume liquide du Pérou ; il contient probablement de la cinnaméine. Le liquidambar visqueux paraît identique avec le baume de Tolu.

STYRAX LIQUIDE.

Le styrax liquide a été examiné par M. Simon : en distillant cette résine avec de l'eau, il a obtenu une huile qu'il a nommée *styrole* qui est isomérique avec le benzoène. Le résidu de la distillation, repris par de l'alcool bouillant, abandonne par le refroidissement une résine cristalline que M. Bonastre a nommée *styracine*, et qui a pour formule $C^{60}H^{28}O^{6}$.

Par l'action d'une solution concentrée et bouillante d'hydrate de potasse, ce corps se transforme en acide cinnamique et en un nouveau composé appelé *styrone* $C^{42}H^{23}O^{5}$. Le styrone cristallise en aiguilles déliées, oblongues, satinées, d'une odeur agréable de jacinthe, fusibles à 33°, assez solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Si on laisse refroidir une solution chaude et saturée de styrone, elle se trouble, devient laiteuse et au bout de quelques heures elle commence à s'éclaircir en abandonnant des aiguilles fines de styrone. Par l'action de l'acide sulfurique et du peroxide de manganèse, le styrone et la styracine donnent de l'huile d'amande amère. Le chlore gazeux et sec transforme la styracine en *chlorostyracine* $C^{60}H^{21}Cl^{9}O^{6}$.

La chlorostyracine est jaune, molle, poisseuse, d'une saveur brûlante, d'une odeur faible, incristallisable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Traitée par la potasse à l'alcool, elle donne de l'acide chlorocinnamique, un corps chloré oléagineux et du chlorure de potassium.

Si l'on compare la composition de l'acide cinnamique, de la styracine et du styrone, on voit que la styracine représente de l'acide cinnamique, plus du styrone, moins deux équivalents d'eau :

$$C^{60}H^{28}O^{6} = C^{18}H^{7}O^{3} + C^{42}H^{23}O^{5} - 2HO.$$

La styracine se change en hydrure de benzoïle sous l'influence de l'acide azotique ou d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique.

Distillée avec de la chaux, la styracine donne une huile semblable à la benzine : chauffée avec de l'hydrate de soude, elle produit une huile volatile plus lourde que l'eau et bouillant à 220°.

BENJOIN.

Ce baume contient plusieurs résines différentes, de l'acide benzoïque et une huile essentielle d'une odeur agréable, analogue à l'hydrure de benzoïle et formant par son oxidation de l'acide benzoïque.

On peut admettre que le benjoin, au moment où il vient d'être sécrété, contenait deux substances liquides différentes : l'une qui a produit la partie résineuse du baume, et l'autre qui, en s'oxidant, s'est transformée en acide benzoïque.

Le benjoin, soumis à la distillation, donne naissance à plusieurs huiles parmi lesquelles on trouve de l'éther benzoïque (M. Cahours). Il est probable que cet éther benzoïque ne s'est pas formé par la distillation, mais qu'il provient du sucre du végétal qui, en fermentant en présence de l'acide benzoïque, a produit l'éther benzoïque.

On retrouve encore, parmi les produits de la distillation du benjoin, de l'acide phénique.

L'action de l'acide azotique sur le benjoin donne des dérivés appartenant à la série benzoïque et à la série phénique. L'acide sulfurique produit un acide double et deux résines.

RÉSINE DE XANTHORRHEA HASTILIS.

Cette résine a été examinée par M. Stenhouse. Elle est d'une couleur jaune-rouge, d'une odeur agréable, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa dissolution dans l'hydrate de potasse, traitée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer de l'acide benzoïque et de l'acide cinnamique. L'acide azotique la convertit en acide carbazotique. Par la distillation, cette résine donne une huile volatile neutre et légère qui possède toutes les propriétés du cinnamène et une huile pesante et acide qui a les mêmes propriétés que l'acide phénique.

VERNIS.

Les substances résineuses dont nous venons d'indiquer les principales propriétés, sont ordinairement employées à la confection des vernis.

Un vernis peut être considéré comme une dissolution d'une ou de plusieurs matières résineuses dans un liquide volatil ou pouvant se dessécher à l'air.

La qualité d'un vernis dépend en général de la dureté de la résine qu'on

a dissoute. Nous donnons la liste des principaux corps qui entrent dans la composition des vernis :

Liquides dissolvants.	Corps solides.	Colorants.
Huile d'œillette.	Copal.	Gomme-gutte.
— de lin.	Succin.	Sang-dragon.
— de térébenthine.	Mastic.	Aloès.
— de romarin.	Sandaraque.	Safran.
Alcool.	Laque.	
Éther.	Élemi.	
Esprit de bois.	Benjoin.	
Acétone.	Colophane.	
	Arcanson.	
	Animé.	
	Caoutchouc.	

Plusieurs résines peuvent entrer immédiatement dans la composition des vernis; mais d'autres, telles que la laque et le copal, demandent une préparation préalable qui détermine leur solubilité dans l'alcool et l'éther.

Des observations fort importantes que l'on doit à MM. Soehnée démontrent que l'on rend la résine laque soluble dans l'alcool en la laissant s'oxider à l'air.

Les bons vernis doivent présenter les caractères suivants :

1° Après la dessiccation, ils doivent rester brillants, sans présenter un aspect gras ou terne ;

2° Ils doivent adhérer intimement à la surface des corps, et par conséquent ne pas s'écailler, même au bout d'un temps assez long ;

3° Leur dessiccation doit être aussi rapide que possible, sans que leur dureté soit diminuée.

On donne le nom de *vernis gras* aux vernis qui contiennent une certaine quantité d'huile grasse siccative. On emploie en général, dans les vernis gras de bonne qualité, le copal ou le succin.

Les vernis à l'alcool peuvent supporter le poli, mais présentent en général moins de solidité que les vernis à l'essence : l'alcool, en effet, s'évapore plus rapidement que l'essence, et laisse comme résidu la substance résineuse pure; tandis que l'essence de térébenthine, s'oxidant au contact de l'air, forme une couche résineuse qui donne de la fixité aux résines. L'essence de térébenthine appliquée sur un objet pourrait produire à elle seule une sorte de vernis. On corrige souvent la sécheresse des vernis à l'alcool en y ajoutant une certaine quantité de substances huileuses ou bien des résines molles.

COMPOSITION DE QUELQUES VERNIS.

Vernis siccatif pour meubles.

Copal tendre	90	grammes.
Sandaraque	100	—
Mastic	90	—
Térébenthine	75	—
Verre pilé	100	—
Alcool	1000	—

Vernis pour violons.

Sandaraque	120	grammes.
Laque en grains	60	—
Mastic	30	—
Benjoin	30	—
Verre pilé	120	—
Térébenthine	60	—
Alcool	1000	—

Vernis à poncer pour meubles.

Sandaraque	250	grammes.
Mastic	26	—
Sarcocolle	25	—
Térébenthine de Venise	30	—
Benjoin	8	—
Alcool	500	—

Vernis pour donner au laiton la couleur de l'or.

Laque en grain	180	grammes.
Succin fondu	60	—
Gomme-gutte	6	—
Extrait de santal rouge	1	—
Sang-dragon	35	—
Safran	2	—
Verre en poudre	120	—
Alcool	1000	—

Vernis pour les peintres.

Sandaraque	120	grammes.
Mastic	30	—
Térébenthine de Venise	6	—
Huile de lin cuite	750	—
Essence de térébenthine	90	—

Vernis changeant pour métaux.

Laque en grains	120	grammes.
Sandaraque	120	—
Sang-dragon	15	—
Curcuma	2	—
Gomme-gutte	2	—
Verre pilé	150	—
Térébenthine	60	—
Essence de térébenthine	980	—

Vernis à l'essence pour tableaux.

Mastic	360	grammes.
Térébenthine	45	—
Camphre	15	—
Verre pilé	150	—
Essence de térébenthine	1100	—

Vernis de succin pour le bois doré.

Colophane	15	grammes.
Succin	60	—
Elémi	30	—
Essence de térébenthine	375	—

Vernis pour fer.

Colophane	120	grammes.
Sandaraque	180	—
Gomme-laque	60	—
Essence de térébenthine	120	—
Alcool	180	—

Vernis à graver sur cuivre.

Cire jaune	46	grammes.
Mastic	30	—
Asphalte	15	—

Vernis pour graver sur verre.

Mastic	15	grammes.
Térébenthine	7	—
Huile d'aspic	4	—

CAOUTCHOUC. C^8H^7.

Cette substance porte souvent le nom de *gomme élastique*. On l'extrait dans l'Amérique méridionale de l'*hevea guianensis* ou du *jatropha elastica*.

On pratique au tronc de ces arbres des incisions transversales par lesquelles il s'écoule un suc laiteux qui tient en suspension environ 31 p. 100 de caoutchouc. D'autres sucs végétaux, tels que ceux des orties, des euphorbes, des asclépias, du pavot, de la laitue, contiennent également du caoutchouc.

Le caoutchouc a été décrit pour la première fois en 1751 par La Condamine. L'étude de ses propriétés a été faite principalement par M. Faraday.

Le caoutchouc se trouve dans le commerce sous la forme de poires généralement brunes, tantôt lisses, tantôt tatouées de divers dessins, et qui ont été obtenues en appliquant sur de petites bouteilles en terre servant de moules le suc laiteux des plantes. Ces poires sont ordinairement séchées à la fumée qui les colore. Le moule est ensuite brisé et laisse le caoutchouc sous la forme de poire. On rencontre souvent aussi le caoutchouc en plaques épaisses; on l'expédie depuis quelque temps en Europe dans des bouteilles qui contiennent le suc naturel; en soumettant ce suc à l'ébullition, l'albumine qu'il contient se coagule et entraîne le caoutchouc.

Le caoutchouc est transparent, incolore; ses surfaces récemment coupées se soudent entre elles immédiatement. On met cette propriété à profit pour faire les tubes qui sont employés si fréquemment dans les laboratoires de chimie.

Le caoutchouc est altéré par les acides sulfurique et azotique concentrés; mais il résiste à l'action des autres acides et même à celle du chlore : la potasse même en dissolution concentrée ne l'altère pas. Il ne conduit pas l'électricité; sa densité est de 0,925. Lorsqu'on l'expose à une température de 0°, il se durcit fortement, il reprend par la chaleur sa souplesse primitive.

Le caoutchouc est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther pur; l'alcool le précipite de cette dissolution : lorsqu'on le met en contact à froid avec de l'huile de pétrole, il augmente d'abord de volume et il se dissout complétement par l'ébullition. Il est également soluble dans plusieurs huiles empyreumatiques, dans les huiles essentielles, les huiles grasses, le sulfure de carbone. Il entre en fusion vers 120°, et donne naissance à une substance huileuse : il paraît éprouver dans ce cas une simple modification isomérique.

Lorsqu'on soumet le caoutchouc à la distillation, il se transforme en différents carbures d'hydrogène étudiés par MM. Himly, Trommsdorff, Grégory et surtout par M. Bouchardat; le plus volatil de ces hydrogènes carburés a été nommé *caoutchène*. Il entre en ébullition à 14°,5. Lorsqu'on l'expose dans un mélange réfrigérant à une température de — 15°, il cristallise en aiguilles blanches qui entrent en fusion à — 10°. Le caoutchène est isomérique avec le gaz oléfiant. M. Bouchardat a retiré de la partie la moins volatile un autre carbure d'hydrogène également isomé-

rique avec le gaz oléfiant qu'il a nommé *hévéène;* ce carbure bout à 351° et ne se solidifie pas par le froid. Les produits intermédiaires, dont le point d'ébullition varie entre 33 et 315°, paraissent avoir la composition de l'essence de térébenthine. M. Himly a isolé un de ces carbures bouillant à 171°; il lui a donné le nom de *caoutchine*. Ces différents carbures d'hydrogène sont du reste éminemment propres à la dissolution du caoutchouc.

Les tissus imperméables sont ordinairement préparés en plaçant entre deux étoffes une couche très mince de caoutchouc que l'on a fait dissoudre préalablement dans de l'essence de térébenthine pure. Le caoutchouc est appliqué sous la forme d'enduit, qui doit être à l'état pâteux pour ne pas tacher l'étoffe.

Le caoutchouc sert à effacer les traces de crayon sur le papier; il entre dans la composition de la *glu-marine*, mélange remarquable par la forte adhésion qu'il détermine entre les pièces de bois contre lesquelles on l'applique. La glu-marine consiste dans une dissolution de caoutchouc dans l'huile essentielle de goudron, à laquelle on ajoute de la gomme laque. On l'emploie à une température d'environ 120°, pour la construction de mâts d'assemblage, pour réparer les cassures faites à la mer dans la mâture, les vergues, etc.

Le caoutchouc sert à préparer les instruments de chirurgie qui exigent de la souplesse et de la flexibilité; mais son principal usage consiste dans la préparation des draps imperméables, des chaussures, des bretelles et des autres objets d'habillement qui demandent de l'élasticité.

Les dissolvants employés dans les arts pour dissoudre le caoutchouc sont l'éther, le sulfure de carbone, l'essence de goudron de houille, divers carbures d'hydrogène et particulièrement ceux qui proviennent de la distillation même du caoutchouc; le liquide employé généralement est l'essence de térébenthine bien rectifiée.

GUTTA PERCHA.

On trouve depuis quelque temps dans le commerce une substance venant de Chine, que l'on désigne sous le nom de *gutta percha*, qui présente une grande analogie avec le caoutchouc.

Le gutta percha ressemble souvent à des rognures de cuir ou à de la corne; il est blanchâtre, dur, coriace, flexible; il devient mou et élastique lorsqu'on le chauffe. On peut en quelque sorte le pétrir dans l'eau bouillante; il est plus léger que l'eau. Sa densité est de 0,979. Soumis à la distillation, il se décompose en donnant des huiles qui sont très inflammables. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans le sulfure de carbone; l'éther le gonfle et le dissout très lentement; il résiste à l'action des dissolutions alcalines et de l'acide chlorhydrique. L'acide

sulfurique concentré le charbonne difficilement; l'acide azotique le transforme en une substance résineuse jaune.

Le gutta percha, débarrassé des substances étrangères qu'il contient presque toujours, telles que des résines, un acide particulier, etc., a présenté à M. Soubeiran une composition qui le rapproche beaucoup du caoutchouc. Ce corps peut donc être considéré comme un carbure d'hydrogène solide comparable au caoutchouc.

Le gutta percha est employé pour faire des manches de fouets, des cravaches, etc.

NAPHTALINE. $C^{20}H^8$.

La naphtaline se produit dans la distillation d'un grand nombre de corps organiques. On la trouve dans les produits de la distillation du benzoate de chaux, de la houille; elle se forme en faisant passer des vapeurs d'alcool ou de camphre à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge. On la prépare ordinairement en distillant le goudron de gaz : les premiers produits de la distillation donnent, par le refroidissement, des cristaux de naphtaline impure. On la purifie en la distillant dans une capsule que l'on recouvre d'un cône de carton; elle se condense à la manière de l'acide benzoïque, en belles lames micacées qui se déposent contre les parois du cône.

On peut se procurer facilement de la naphtaline dans les usines à gaz, où on la trouve en quantité quelquefois très considérable dans les tuyaux de condensation. Il suffit de la distiller une ou deux fois et de la faire ensuite cristalliser dans l'alcool pour l'obtenir parfaitement pure. Si l'on trouvait quelque application industrielle à la naphtaline, ce carbure d'hydrogène pourrait être livré à très bas prix au commerce.

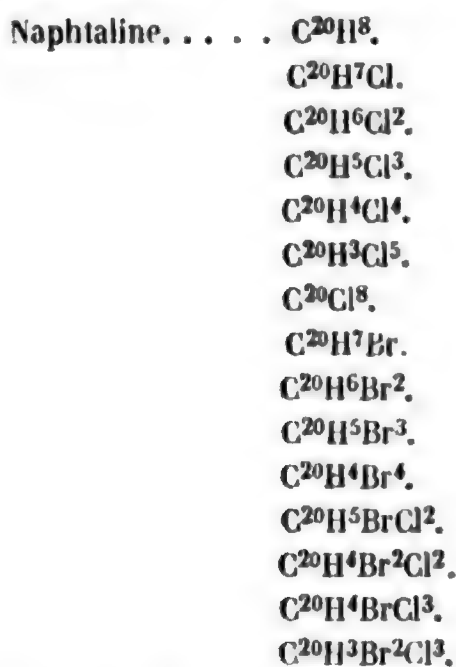
La naphtaline cristallise en lames rhomboïdales, incolores et transparentes; lorsqu'elle a été retirée du goudron de gaz, son odeur est forte et désagréable; elle est insoluble dans l'eau et se dissout facilement dans l'alcool et l'éther; elle fond à 79° et bout à 217°. Elle est combustible et brûle avec une flamme fuligineuse. Sa densité est de 1,048 ; sa vapeur pèse 4,528 : elle est sans action sur les réactifs colorés.

La naphtaline, depuis les beaux travaux de M. Laurent, est devenue un des corps les mieux étudiés de la chimie organique. Ce chimiste a obtenu un grand nombre de composés qui ne peuvent pas trouver place ici. Nous nous contenterons d'indiquer les plus importants, en renvoyant pour plus de détails aux différents travaux que M. Laurent a publiés sur la naphtaline dans la *Revue scientifique*.

ACTION DU CHLORE ET DU BROME SUR LA NAPHTALINE.

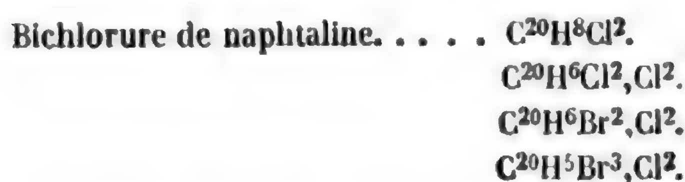
L'action du chlore ou du brome sur la naphtaline donne naissance, comme l'a reconnu M. Laurent, à trois séries de composés :

1° On peut obtenir d'abord une série de corps dérivant de la naphtaline par substitution et dans lesquels les équivalents d'hydrogène sont remplacés par des équivalents de chlore et de brome. Nous donnerons ici la formule de quelques uns des corps de cette série :



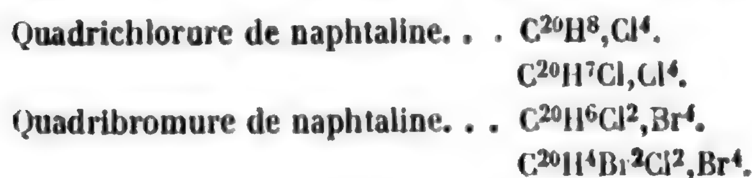
Naphtaline. . . . . $C^{20}H^8$.
$C^{20}H^7Cl$.
$C^{20}H^6Cl^2$.
$C^{20}H^5Cl^3$.
$C^{20}H^4Cl^4$.
$C^{20}H^3Cl^5$.
$C^{20}Cl^8$.
$C^{20}H^7Br$.
$C^{20}H^6Br^2$.
$C^{20}H^5Br^3$.
$C^{20}H^4Br^4$.
$C^{20}H^5BrCl^2$.
$C^{20}H^4Br^2Cl^2$.
$C^{20}H^4BrCl^3$.
$C^{20}H^3Br^2Cl^3$.

2° Le chlore peut former avec la naphtaline un bichlorure; les équivalents d'hydrogène de ce bichlorure peuvent ensuite être remplacés par des équivalents de chlore ou de brome :



Bichlorure de naphtaline. . . . . $C^{20}H^8Cl^2$.
$C^{20}H^6Cl^2,Cl^2$.
$C^{20}H^6Br^2,Cl^2$.
$C^{20}H^5Br^3,Cl^2$.

3° Dans la réaction du chlore sur la naphtaline, il peut se former un quadrichlorure de naphtaline dont les équivalents d'hydrogène peuvent être remplacés, comme dans les composés précédents, par du chlore ou du brome : il existe aussi un quadribromure de naphtaline :



Quadrichlorure de naphtaline. . . $C^{20}H^8,Cl^4$.
$C^{20}H^7Cl,Cl^4$.
Quadribromure de naphtaline. . . $C^{20}H^6Cl^2,Br^4$.
$C^{20}H^4Br^2Cl^2,Br^4$.

Le bichlorure et le quadrichlorure de naphtaline se forment dans l'action directe du chlore sur la naphtaline.

Le quadrichlorure est solide et cristallisable.

Le bichlorure $C^{20}H^8,Cl^2$ est liquide; il se décompose par l'action de la

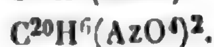
chaleur ou des alcalis en acide chlorhydrique et naphtaline protochlorée. $C^{20}H^7,Cl$:

$$C^{20}H^8,Cl^2 = HCl + C^{20}H^7Cl.$$

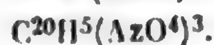
ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LA NAPHTALINE.

L'acide azotique enlève successivement à la naphtaline des équivalents d'hydrogène qui sont remplacés par des équivalents d'acide hypo-azotique. On obtient ainsi les composés suivants :

$$C^{20}H^7(AzO^4).$$



$$C^{20}H^6(AzO^4)^2.$$



$$C^{20}H^5(AzO^4)^3.$$

La naphtaline protonitrique est d'un jaune de soufre, insoluble dans l'eau, très soluble à chaud dans l'alcool et l'éther. Elle est cristallisable en prismes à six pans fusibles à 43° et volatiles sans décomposition. Distillée sur de la baryte, elle se décompose, dégage de l'ammoniaque, de la naphtaline, et produit un corps solide et cristallin $C^{20}H^7O$ que M. Laurent a nommé *naphtase.*

M. Zinin a reconnu que la naphtaline protonitrique, dissoute dans l'alcool et soumise à l'action de l'acide sulfhydrique, produisait une substance basique à laquelle il a donné le nom de *naphtalidame.*

Cette réaction curieuse, dont M. Zinin a généralisé l'emploi pour la préparation des alcalis organiques artificiels, s'explique par l'équation suivante :

$$C^{20}H^7(AzO^4) + 6HS = C^{20}H^9Az + 4HO + 6S.$$

NAPHTALIDAME. $C^{20}H^9Az$.

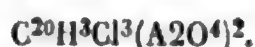
La naphtalidame cristallise en aiguilles blanches et fines ; elle fond à 30° et bout à 300°. Elle est presque insoluble dans l'eau, mais elle se dissout très facilement dans l'alcool et l'éther. La naphtalidame forme avec les acides des sels parfaitement définis qui ont été examinés par M. Zinin. Si l'on soumet à la distillation sèche de l'oxalate neutre de naphtalidame, on obtient de la *carbamide naphtalidamique*, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool.

Le sulfure de carbone, en agissant sur la naphtalidame, donne la *sulfocarbamide naphtalidamique*, insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

Les naphtalines binitrique, trinitrique, etc., sont également décomposées par l'acide sulfhydrique et produisent des bases organiques nouvelles. Ces bases peuvent être préparées comme la naphtalidame, en faisant passer un courant de gaz sulfhydrique dans une dissolution alcoolique de naphtaline binitrique ou trinitrique.

Lorsqu'on fait agir l'acide azotique sur les composés chlorés de la

naphtaline, on obtient des corps chlorés dans lesquels les équivalents d'hydrogène sont remplacés par l'acide hypo-azotique. Exemple :



$$C^{20}H^3Cl^3(AzO^4)^2.$$

Il peut arriver aussi, dans ces réactions, que l'oxigène se substitue à l'hydrogène et qu'il s'ajoute en même temps à la molécule. Exemples :

$$C^{20}H^4Cl^2O^2,O^2.$$

$$C^{20}Cl^6O^2,O^2.$$

$$C^{20}H^5ClO^2,O^4.$$

$$C^{20}HCl^5O^2,O^4.$$

ACIDE PHTALIQUE. $C^{16}H^4O^6,2HO$.

Cet acide a été principalement examiné par MM. Laurent et de Marignac. On le prépare en traitant le perchlorure de naphtaline $C^{20}H^8,Cl^4$ par l'acide azotique.

L'acide phtalique est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il cristallise en lamelles d'un blanc jaunâtre. Lorsqu'on le chauffe, il distille en perdant 2 équivalents d'eau, et l'on obtient ainsi l'acide phtalique anhydre $C^{16}H^4O^6$ qui cristallise en belles aiguilles rhomboïdales. L'acide phtalique anhydre et l'ammoniaque produisent du *phtalamate d'ammoniaque.*

Le phtalate d'ammoniaque, soumis à la distillation, donne un corps cristallisé en longues aiguilles que l'on a nommé *phtalimide*, $C^{16}H^5O^4Az$.

L'aniline, en réagissant sur l'acide phtalique en fusion, donne le *phtalanile.* Le phtalanile est insoluble dans l'eau et fond à 200°. Bouilli avec de l'ammoniaque, il se convertit en *acide phtalanilique.* L'acide phtalanilique est très peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'alcool et dans l'éther : il fond à 192°.

M. de Marignac a obtenu, dans l'action de l'acide azotique sur la naphtaline, un acide *nitronaphtalique* $C^{16}H^3,(AzO^4)O^6,2HO$.

La naphtaline séchlorée $C^{20}H^2Cl^6$, traitée par l'acide azotique bouillant, a donné à M. Laurent l'*acide phtalique trichloré* $C^{16}HCl^3O^6$.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LA NAPHTALINE.

L'action de l'acide sulfurique sur la naphtaline a été examinée par MM. Faraday, Berzelius, Regnault et Laurent.

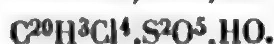
Lorsqu'on fait dissoudre de la naphtaline dans l'acide sulfurique concentré, il se forme deux acides qui ont reçu les noms d'*acide sulfonaphtalique* et *sulfonaphtique*.

L'acide sulfonaphtalique est le seul qui ait été examiné avec soin. Sa formule est $C^{20}H^7S^2O^5,HO$.

M. Laurent a découvert un acide sulfonaphtalonitrique qui a pour composition $C^{20}H^6(AzO^4)S^2O^5,HO$.

M. Laurent a également constaté que la naphtaline bichlorée et la naphtaline quadrichlorée s'unissent à l'acide sulfurique pour former des acides qui ont pour formules :

$C^{20}H^4Cl^3,S^2O^5,HO.$


$C^{20}H^3Cl^4,S^2O^5,HO.$

D'après M. Berzelius, lorsqu'on soumet la naphtaline à l'action de l'acide sulfurique anhydre, on produit deux corps solides et cristallisés : la *sulfonaphtaline* $C^{20}H^8SO^2$, et la *sulfonaphtalide* $C^{25}H^{10},SO^2$.

PARANAPHTALINE. $C^{30}H^{12}$.

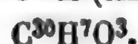
Cette substance accompagne la naphtaline dans le goudron. Elle est à peine soluble dans l'alcool bouillant; elle fond à 180° et bout à 300°. Elle a la même composition que la naphtaline; seulement 3 volumes de vapeur de naphtaline équivalent à 2 volumes de vapeur de paranaphtaline. Sa densité de vapeur est de 6,721.

La paranaphtaline, soumise à l'influence de l'acide azotique, a donné à M. Laurent les corps suivants :

$C^{30}H^{11}(AzO^4).$

$C^{30}H^{10}(AzO^4)^2.$

$C^{30}H^9(AzO^4)^3.$


$C^{30}H^7O^3.$

PARAFFINE. $C^{48}H^{50}$.

Ce corps cristallise en belles lames nacrées, fusibles à 43°. Il se volatilise sans décomposition et brûle avec une belle flamme blanche. Il est très soluble dans l'éther et peu soluble dans l'alcool ; c'est son indifférence pour les autres corps qui lui a fait donner le nom de *paraffine* (*parum affinis*). On le retire ordinairement du goudron de bois ; il existe en abondance dans les produits de la distillation de la cire, dans l'huile de schiste brute, dans les goudrons de tourbe. Les bougies de paraffine sont translucides et éclairent aussi bien que celles de cire.

EUPIONE. CH.

L'eupione existe aussi dans le goudron. Ce carbure d'hydrogène est liquide, incolore. Sa densité est 0,655 ; il bout à 169°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther.

On trouve dans la nature des carbures d'hydrogène qui proviennent probablement de la décomposition ignée des substances organiques enfouies à une certaine époque ; ces carbures portent, dans le commerce, le nom d'*huile de naphte* ou d'*huile de pétrole*. Ils ont été examinés récemment par MM. Pelletier et Walter.

NAPHTE. $C^{14}H^{13}$.

Ce corps bout vers 80°. Il présente les propriétés générales des hydrogènes carbonés : traité par l'acide sulfurique, l'acide azotique, ou le chlore, il donne naissance à des corps qui rappellent jusqu'à un certain point ceux que produit la naphtaline dans les mêmes circonstances.

NAPHTÈNE. $C^{16}H^{16}$.

Ce carbure d'hydrogène présente une grande analogie avec le précédent, et bout à une température de 115°.

NAPHTOLE. $C^{24}H^{22}$.

Ce carbure diffère du précédent par sa composition et par son point d'ébullition, qui est de 180°.

BITUMES ÉLASTIQUES.

On donne le nom de bitumes élastiques à des carbures d'hydrogène qui présentent la consistance du caoutchouc et qui contiennent environ 86 pour 100 de carbone et 14 d'hydrogène. Le bitume élastique de Derbyshire et de Montrelais paraît être identique avec le caoutchouc ordinaire.

SCHEERERITE.

Ce corps a été trouvé dans une couche tertiaire d'un charbon fossile. Il fond à 45° et bout à 200°; il contient 92,5 de carbone et 7,5 d'hydrogène. Il paraît isomère avec la benzine et peut être représenté par la formule C^2H.

L'*ozokérite* se trouve en Moravie. Elle est blanche; sa cassure est conchoïde; on peut la considérer comme isomérique avec le gaz oléfiant (Malaguti).

L'*hatchétine* fond à 76°; elle est également isomérique avec le gaz oléfiant.

BITUMES NATURELS.

L'asphalte naturel est un mélange de bitume avec du sable ou du calcaire; pour séparer ces différents corps, on les jette dans l'eau bouillante: le calcaire ou le sable tombent au fond et le bitume surnage. C'est cette substance bitumineuse qui porte le nom de *brai gras*. Le bitume de Bechelbronn, examiné particulièrement par M. Boussingault, peut être considéré comme un mélange d'un hydrogène bicarboné liquide et d'une

résine ; sa consistance est variable : en la distillant à une température de 280°, M. Boussingault en a retiré un carbure d'hydrogène qu'il a nommé *pétrolène*.

Le carbure bout à 280°; il a pour formule $C^{40}H^{32}$.

La partie résineuse du brai gras a pour composition $C^{40}H^{32}O^{4}$; elle peut être considérée comme le produit de l'oxidation du pétrolène.

Les mastics bitumineux se préparent en mélangeant du brai gras avec du calcaire bitumineux ou du sable. On a voulu remplacer le bitume naturel par du bitume de gaz, mais cette application n'a pas eu de suite.

La distillation des schistes bitumineux donne lieu à une industrie qui a en quelque sorte été créée par M. Selligue. On obtient dans cette distillation des goudrons et deux sortes d'huiles : les unes, qui bouillent vers 250°, peuvent servir à graisser les machines; les autres, qui sont principalement formées par des carbures d'hydrogène liquides, peuvent être mélangées à de l'alcool et sont employées alors pour l'éclairage. On peut même brûler directement ces carbures liquides dans des lampes particulières dans lesquelles le courant d'air est rapide. C'est enfin en faisant passer de l'huile de schiste et de l'eau sur du charbon incandescent que M. Selligue prépare un gaz parfaitement éclairant.

CRÉOSOTE. $C^{28}H^{16}O^{4}$.

Ce corps, dont on doit la découverte à M. Reichenbach, est liquide, oléagineux, incolore ; son pouvoir réfringent est considérable ; sa saveur est brûlante et très caustique. Sa densité est 1,037; il bout à 200°. La créosote est insoluble dans l'eau et très soluble au contraire dans l'alcool et l'éther ; elle est combustible et brûle à la manière des huiles essentielles. Elle se combine avec la potasse et forme deux espèces de combinaisons qui ont été peu examinées; on sait seulement qu'une de ces combinaisons est cristalline. Le brome réagit sur la créosote et forme un composé cristallin qui a pour formule $C^{28}H^{8}Br^{8}O^{4}$.

La créosote se dissout dans l'acide acétique; sa propriété caractéristique, celle qui lui a fait donner son nom, est de préserver les viandes de la putréfaction. On l'emploie contre la carie des dents.

CORPS GRAS.

Avant les travaux si remarquables de M. Chevreul sur les corps gras, ces substances étaient à peine connues. On savait bien que plusieurs matières grasses produisaient des savons ou des emplâtres, lorsqu'on les

traitait par la potasse, la soude ou par l'oxide de plomb : Schèele avait constaté, dans les produits de l'action de l'oxide de plomb sur les huiles, l'existence d'une substance soluble, sucrée, qu'il désignait sous le nom de *principe doux des huiles;* mais la théorie de la saponification était entièrement inconnue.

Vers l'année 1813, M. Chevreul publia sur les corps gras neutres et les produits qui se forment dans la saponification, une série de travaux qui jetèrent le plus grand jour sur cette question. Il démontra que les matières grasses connues sous les noms d'*huiles*, *beurres*, *graisses*, *suifs*, étaient formées, à part un très petit nombre d'exceptions, par un mélange de principes immédiats qu'il décrivit sous les noms de *stéarine*, de *margarine*, d'*oléine*, de *butyrine*, de *caprine*, de *caproïne* et de *phocénine;* que ces principes immédiats se dédoublaient, sous l'influence des alcalis, en principe doux des huiles ou *glycérine* et en acides gras particuliers; qu'ainsi la stéarine produisait de la glycérine et de l'acide stéarique, l'oléine de la glycérine et de l'*acide oléique*, etc., et il fit remarquer que si dans la saponification il se formait des mélanges d'acides différents, c'est que les corps neutres soumis à l'action des bases étaient eux-mêmes des mélanges de margarine, d'oléine, de butyrine, etc.

Dès l'origine de ses travaux, M. Chevreul avait assimilé les huiles et les graisses aux éthers; il avait constaté que la saponification pouvait avoir lieu dans le vide, sans dégagement comme sans absorption de gaz, et qu'elle consistait uniquement dans la fixation des éléments de l'eau sur la matière grasse qui se dédoublait alors en glycérine et en acide gras.

Il ne se borna pas à faire connaître les phénomènes généraux de la saponification; il décrivit aussi avec le plus grand soin les propriétés de la plupart des corps gras neutres ou acides. Les recherches qui ont été entreprises dans ces derniers temps sur les corps gras n'ont fait que confirmer l'exactitude des travaux de M. Chevreul.

STÉARINE. $C^{71}H^{70}O^{8}$.

La stéarine existe dans presque toutes les graisses solides et dans plusieurs huiles végétales. Sa proportion dans les corps gras est d'autant plus considérable que leur consistance est plus grande et leur point de fusion plus élevé. On retire ordinairement la stéarine, du suif de mouton.

On fait chauffer le suif avec 8 à 10 fois son volume d'éther ou d'essence de térébenthine; ces liquides retiennent en dissolution la margarine et l'oléine, et laissent précipiter des cristaux nacrés de stéarine, encore impurs. Ces cristaux, fortement comprimés dans du papier non collé, sont redissous dans l'éther jusqu'à ce que leur point de fusion soit devenu constant.

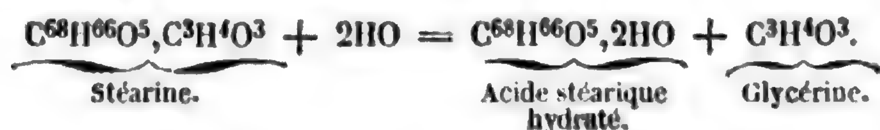
La stéarine est blanche, très combustible; sans odeur ni saveur, fu-

sible à 62°. Elle est insoluble dans l'eau. L'alcool bouillant en dissout environ le septième de son poids et en laisse déposer la plus grande partie par le refroidissement. Elle est beaucoup plus soluble dans l'éther bouillant ; mais ce liquide, lorsqu'il est froid, n'en retient en dissolution qu'une proportion très faible.

Soumise à la distillation, la stéarine se décompose en produisant de l'acide margarique, de la margarone et divers carbures d'hydrogène. Elle ne laisse qu'un très léger résidu de charbon.

Les bases, et particulièrement la potasse, la soude et la chaux, décomposent la stéarine, en présence de l'eau et à l'aide d'une ébullition prolongée. Cette réaction, connue sous le nom de *saponification*, produit de la glycérine hydratée et un stéarate alcalin : le poids de l'acide stéarique libre, après son élimination du savon par un acide, ajouté à celui de la glycérine, surpasse d'une proportion notable le poids de la matière grasse soumise à l'action de l'alcali hydraté. M. Chevreul s'est assuré que cette augmentation de poids se manifeste dans la saponification de toutes les matières grasses neutres. Ainsi 100 parties de stéarine donnent 102,6 parties d'un mélange qui contient 94,6 d'acide stéarique et 8 parties de glycérine. L'augmentation de poids est due à la fixation des éléments de l'eau.

La stéarine a pour composition $C^{71}H^{70}O^8$. Sa saponification peut être représentée par la formule suivante :



$$\underbrace{C^{68}H^{66}O^5,C^3H^4O^3}_{\text{Stéarine.}} + 2HO = \underbrace{C^{68}H^{66}O^5,2HO}_{\text{Acide stéarique hydraté.}} + \underbrace{C^3H^4O^3.}_{\text{Glycérine.}}$$

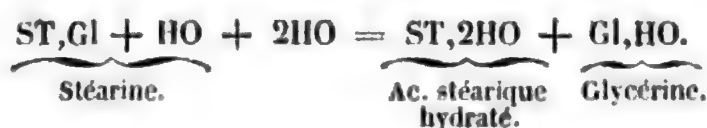
Mais comme l'acide stéarique est bibasique, on pourrait considérer la stéarine elle-même comme un stéarate dans lequel 2 équivalents de base sont remplacés par 1 équivalent de glycérine anhydre $C^3H^3O^2$ et par 1 équivalent d'eau HO. La stéarine $C^{68}H^{66}O^5,C^3H^3O^2,HO$ viendrait donc se placer à côté des éthers composés et de l'éther stéarique même. En représentant l'acide stéarique par ST, on aurait :

La stéarine.	$C^3H^3O^2$,HO,ST.
L'éther stéarique.	C^4H^5O,HO,ST.
Le stéarate de méthylène.	C^2H^3O,HO,ST.
Les stéarates acides.	MO,HO,ST.

Dans cette hypothèse, les alcalis agiraient sur la stéarine en s'emparant de l'acide anhydre qu'elle contient et en hydratant la glycérine. Le savon, décomposé ensuite par un acide, donnerait 1 équivalent d'acide stéarique hydraté : $C^{68}H^{66}O^5$,2HO.

En résumé, la saponification de la stéarine, en supposant qu'elle pût s'effectuer par la simple action de l'eau, devrait être exprimée par l'équation suivante, dans laquelle ST représente 1 équivalent d'acide stéa-

rique anhydre $C^{68}H^{66}O^5$, et Gl 1 équivalent de glycérine également anhydre $C^3H^3O^2$:



$$\underbrace{ST,Gl + HO}_{\text{Stéarine.}} + 2HO = \underbrace{ST,2HO}_{\text{Ac. stéarique hydraté.}} + \underbrace{Gl,HO.}_{\text{Glycérine.}}$$

Il reste encore quelque incertitude sur la véritable formule qu'il convient de donner à la stéarine et sur la proportion exacte d'eau qui s'ajoute à cette substance; car en supposant, comme nous l'avons fait dans les deux hypothèses précédentes, que chaque équivalent de stéarine $C^{71}H^{70}O^8$ absorbe les éléments de 2 équivalents d'eau, l'augmentation de poids produite par la saponification de la stéarine est notablement plus grande que celle indiquée par M. Chevreul.

La stéarine peut se comporter, dans quelques cas, comme un acide faible (Liebig et Pelouze). Lorsqu'on la traite en effet par du carbonate de potasse, elle forme une combinaison qui a été nommée *stéaro-glycérate de potasse*. La stéarine pourrait être également considérée comme une espèce d'acide vinique dans lequel la glycérine joue le rôle d'alcool; nous démontrerons en effet que dans beaucoup de réactions la glycérine se comporte comme un alcool.

Il serait à désirer qu'on pût extraire facilement la stéarine du suif, car sa grande ressemblance avec la cire permet de croire qu'elle serait propre à la fabrication des bougies : on a proposé dans ce but de traiter le suif par l'essence de térébenthine qui dissout l'oléine et laisse la stéarine que l'on peut ensuite comprimer. Mais cette opération n'a pu jusqu'à présent être exécutée en grand avec économie.

MARGARINE.

La margarine se trouve dans la graisse humaine, dans l'huile d'olive et dans beaucoup d'autres graisses; elle est ordinairement mélangée à l'oléine et à la stéarine; on la trouve souvent combinée à l'oléine (MM. Boudet et Pelouze).

On l'obtient en traitant la graisse humaine par l'alcool bouillant : la margarine se précipite en écailles micacées; on la purifie par plusieurs cristallisations. Elle ressemble à la stéarine, mais elle en diffère par son point de fusion, qui est à 47°.

La margarine peut, comme la stéarine, se saponifier sous l'influence des alcalis et des oxides métalliques, et se transforme en glycérine et en acide margarique.

Jusqu'à présent on n'a pas obtenu la margarine dans un état de pureté absolu; il nous est impossible de représenter sa saponification par une équation. En comparant la margarine à la stéarine, on peut la considérer

cependant comme une combinaison d'acide margarique anhydre et de glycérine.

D'après M. Broméis, la margarine pure peut être retirée du beurre par la pression et par des cristallisations répétées dans l'alcool éthéré.

OLÉINE.

L'oléine existe dans les huiles et dans les graisses en proportions variables ; elle prédomine dans les huiles ; elle est peu abondante dans les graisses solides. Sa purification est fort difficile ; on l'opère cependant en traitant les graisses par de l'alcool bouillant qui abandonne par le refroidissement la stéarine et la margarine, et qui retient l'oléine qu'on peut obtenir par l'évaporation de l'alcool. On obtient encore l'oléine en comprimant les graisses refroidies, par du papier non collé qui enlève l'oléine que l'on retire ensuite au moyen de l'alcool.

On a proposé, pour préparer l'oléine parfaitement pure, de traiter l'huile d'olive par une lessive de soude d'une moyenne concentration, et de faire bouillir le mélange pendant vingt-quatre heures : dans cette circonstance, la margarine et la stéarine sont seules saponifiées, et l'oléine reste à l'état de pureté.

L'oléine est légèrement jaunâtre ; elle est décolorée par la lumière directe du soleil ; elle doit rester encore liquide lorsqu'on l'expose à une température de 0°. Elle absorbe l'oxigène de l'air en dégageant de l'acide carbonique ; dans ce cas, elle se résinifie en partie. Cette propriété de l'oléine présente un inconvénient quand on l'emploie dans l'horlogerie : c'est elle qui force à changer les huiles d'une montre au bout d'un certain temps.

L'oléine est décomposée par la distillation et donne des produits que nous examinerons plus loin ; elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid et soluble en toute proportion dans l'éther.

L'oléine, comme les deux corps gras précédents, peut se saponifier sous l'influence des alcalis et se transformer en glycérine et en un acide gras liquide, nommé par M. Chevreul *acide oléique*. Il est impossible de donner la formule de l'oléine, car cette substance n'est pas connue dans un état absolu de pureté.

L'oléine, mélangée dans des proportions différentes avec la margarine et la stéarine, forme une grande partie des corps gras d'origine végétale ou animale. Il ne faudrait pas croire cependant que tous les corps gras fussent uniquement formés de stéarine, de margarine et d'oléine ; nous prouverons, au contraire, que quelques substances grasses contiennent des oléines et des stéarines particulières, c'est-à-dire des matières liquides et solides différentes de celles que nous venons d'examiner.

Nous parlerons maintenant des produits de la saponification de la stéarine, de la margarine et de l'oléine.

ACIDE STÉARIQUE. $C^{68}H^{66}O^{5},2HO$.

L'acide stéarique se produit par la saponification de la stéarine pure, à l'aide de la potasse ; on décompose ensuite le stéarate alcalin au moyen d'un acide : l'acide stéarique, qui est insoluble dans l'eau, se précipite, et on le purifie par des cristallisations dans l'alcool.

Cet acide est blanc ; il cristallise par fusion en aiguilles brillantes, solubles en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Son point de fusion ou de solidification a été déterminé par M. Chevreul : il est de 70°. Cet acide n'a ni saveur ni odeur ; il rougit faiblement la teinture de tournesol ; il est combustible et brûle avec une flamme blanche et éclairante. L'acide stéarique constitue en grande partie les bougies stéariques. Il n'est pas volatil ; lorsqu'on le distille, il se décompose en acide margarique, en margarone, en acide carbonique et en un carbure d'hydrogène isomérique avec le gaz oléfiant. L'acide azotique le transforme en acides margarique, succinique et subérique. Nous parlerons plus loin de ces acides.

L'acide stéarique se combine avec les bases et doit être considéré comme un acide bibasique ; il forme en effet deux séries de sels qui peuvent être représentées d'une manière générale par MO,HO,ST et $(MO)^{2}$,ST.

ÉTHER STÉARIQUE. $C^{4}H^{5}O,HO,C^{68}H^{66}O^{5}$.

On obtient cet éther en faisant passer jusqu'à saturation un courant de gaz acide chlorhydrique dans une dissolution d'acide stéarique dans l'alcool absolu. On chauffe ensuite légèrement le mélange et on l'agite avec de l'eau chaude qui en sépare l'éther stéarique.

L'éther stéarique est incolore, solide et cristallisable ; il entre en fusion à 30°. Sa composition est fort remarquable et confirme l'équivalent de l'acide stéarique ; il est représenté par la formule suivante : $C^{4}H^{5}O,HO,C^{68}H^{66}O^{5}$. On voit que cet éther peut être considéré comme un stéarate dans lequel l'acide est saturé à la fois par l'éther et l'eau. Les alcalis hydratés décomposent l'éther stéarique en alcool et en acide stéarique pur, qui conserve son point de fusion à 70°.

Le véritable éther stéarique neutre qui aurait pour formule $(C^{4}H^{5}O)^{2}$, $C^{68}H^{66}O^{5}$ n'a pas été obtenu jusqu'à présent.

STÉARATE NEUTRE DE POTASSE. $(KO)^{2},C^{68}H^{66}O^{5}$.

On prépare ce sel en faisant dissoudre un mélange de parties égales d'acide stéarique et d'hydrate de potasse dans 10 parties d'eau ; le sel se précipite sous la forme gélatineuse ; pour le purifier, on le lave à l'alcool froid.

Le stéarate neutre de potasse est très soluble dans l'eau pure ; sa réaction est alcaline. Un excès de potasse ou de soude le précipite de sa dissolution : lorsqu'on le met en contact avec du chlorure de sodium, il est décomposé ; il se forme dans ce cas un savon de soude qui devient insoluble dans l'eau saturée de sel marin. On met quelquefois cette propriété à profit dans la fabrication des savons, pour transformer un savon de potasse en savon de soude.

On doit à M. Chevreul des observations du plus grand intérêt sur l'action que l'eau exerce sur le stéarate de potasse. Lorsqu'on traite le stéarate neutre de potasse par 1,000 parties d'eau bouillante ou 5,000 parties d'eau froide, on le décompose en potasse et en bisel qui se précipite et qui a pour formule $KO,HO,C^{68}H^{66}O^5$.

Ce dernier sel, traité par 100 parties d'eau bouillante, se décompose lui-même en stéarate neutre de potasse qui reste en dissolution, et en un autre stéarate acide qui a pour formule $KO,(C^{68}H^{66}O^5)^2,3HO$.

M. Chevreul a généralisé ces observations et a prouvé que lorsqu'un sel est formé par la combinaison d'une base soluble dans l'eau et d'un acide insoluble, l'eau peut décomposer le sel et donner naissance à un sel acide qui se précipite : la base reste en dissolution.

STÉARATE NEUTRE DE SOUDE. $(NaO)^2,C^{68}H^{66}O^5$.

Le stéarate neutre de soude se prépare comme le stéarate neutre de potasse, avec lequel il présente une grande analogie : 2,000 parties d'eau peuvent aussi le décomposer en sel acide ; il est précipité de sa dissolution par le sel marin : on tire un grand parti de cette propriété dans la fabrication des savons. Elle permet d'enlever aux savons l'excès d'alcali qu'ils pourraient contenir.

Les autres stéarates sont insolubles dans l'eau ; le stéarate de chaux se produit lorsqu'on traite le stéarate de potasse par des eaux calcaires.

Le stéarate de plomb est un des sels qui entrent dans la composition de l'emplâtre simple.

ACIDE MARGARIQUE. $C^{34}H^{33}O^3,HO$.

Il existe une relation fort remarquable entre l'acide stéarique et margarique : si l'on double en effet la formule de l'acide margarique, elle devient $C^{68}H^{66}O^6,2HO$. On voit qu'elle ne diffère que par 1 équivalent d'oxigène de l'acide stéarique $C^{68}H^{66}O^5,2HO$; on s'explique ainsi facilement la transformation de l'acide stéarique en acide margarique.

On prépare l'acide margarique par différents procédés :

1° En traitant l'acide stéarique par l'acide azotique à 32° de Baumé, on obtient des cristaux qui, purifiés par l'alcool, peuvent être considérés comme de l'acide margarique pur.

2° En soumettant l'acide stéarique à la distillation, on obtient une masse cristalline qui contient de l'acide margarique : on purifie ordinairement cet acide en le faisant entrer dans des combinaisons salines.

3° On obtient encore l'acide margarique en précipitant par un sel de plomb un savon d'huile d'olive, qui peut être considéré comme un mélange de margarate et d'oléate alcalin : il se forme par double décomposition de l'oléate et du margarate de plomb.

En épuisant ces deux sels par l'éther, on n'enlève que l'oléate de plomb; on retire ensuite l'acide margarique du margarate de plomb.

4° On peut obtenir l'acide margarique par la transformation du margarate et du stéarate neutre en bisel; on traite ensuite les deux sels acides par l'alcool, qui dissout mieux le bimargarate que le bistéarate de potasse.

L'acide margarique ressemble, sous beaucoup de rapports, à l'acide stéarique; il fond à 60°. Lorsqu'on le soumet à la distillation, il se volatilise, mais une petite partie se décompose toujours, et l'acide distillé est mêlé d'un peu de margarone.

Les *margarates* présentent une grande analogie avec les stéarates; mais l'acide margarique étant monobasique, ne forme avec les bases qu'une seule espèce de sels, c'est-à-dire des margarates neutres : $MO,C^{34}H^{33}O^{3}$.

ÉTHER MARGARIQUE. $C^{4}H^{5}O,C^{34}H^{33}O^{3}$.

On l'obtient comme l'éther stéarique.

Il est solide, cristallisable, fusible à + 22°, décomposable par la chaleur. Les alcalis hydratés forment avec l'éther margarique des savons et en séparent de l'alcool.

MARGARAMIDE. $C^{34}H^{33}O^{2},AzH^{2}$.

La margaramide a été découverte par M. Boullay, qui l'a obtenue en traitant par le gaz ammoniac les corps gras naturels qui contiennent de la margarine, tels que les graisses, les huiles d'olive, de colza, de noix, d'amandes douces, de ricin, etc.

Pour préparer la margaramide, on mêle de l'huile d'olive ou de la graisse avec de l'alcool qu'on sature de gaz ammoniac; le mélange est délayé dans l'eau bouillante; pendant le refroidissement, la plus grande partie de la margaramide se fige à la surface du liquide, dont on la sépare facilement; on la traite par l'alcool bouillant, et après plusieurs cristallisations dans ce liquide, on peut considérer la margaramide comme pure.

La margaramide est blanche, inodore, cristallisable en lamelles ou en petits prismes; sans action sur les réactifs colorés, fusible à 60°, insoluble

dans l'eau ; très soluble, surtout à chaud, dans l'alcool et l'éther. Elle brûle avec une flamme éclairante sans laisser de charbon et présente tous les caractères d'une amide ; ainsi les alcalis concentrés et bouillants en dégagent lentement de l'ammoniaque, et laissent pour résidu un véritable savon. Les acides convenablement concentrés agissent, à chaud, d'une manière semblable ; ils éliminent peu à peu l'acide margarique et s'unissent à l'ammoniaque. Ces réactions s'accordent avec la formule $C^{34}H^{33}O^{2},AzH^{2}$, et démontrent que la margaramide n'est autre chose que du margarate d'ammoniaque, moins les éléments d'une certaine quantité d'eau.

ACIDE OLÉIQUE. $C^{36}H^{33}O^{3},HO$.

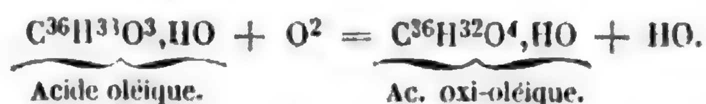
L'histoire de l'acide oléique est loin d'être complète. Il est probable que la saponification des huiles siccatives et des huiles non siccatives sépare de ces corps gras des acides liquides de propriétés et de composition différentes.

L'acide dont nous allons parler est celui que l'on retire des huiles non siccatives, et particulièrement de celles d'amande et d'olive, de la graisse d'oie et du beurre.

L'acide oléique est liquide, incolore, insipide, inodore ; insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, soluble en toutes proportions dans l'éther. Il dissout à son tour les matières grasses solides, l'acide stéarique, l'acide margarique, etc.

La dissolution alcoolique d'acide oléique, refroidie à — 14°, laisse déposer des cristaux de cet acide dont le point de fusion est de + 4°. A l'état solide, l'acide oléique ne s'oxide que lentement à l'air ; mais lorsqu'il est fondu, il absorbe très rapidement l'oxigène, acquiert une odeur et une saveur rances, une acidité prononcée, cesse de pouvoir cristalliser par l'exposition au froid et forme avec la baryte un sel très soluble dans l'alcool.

L'acide oléique qui a subi l'action de l'air froid paraît avoir perdu 1 équivalent d'hydrogène et gagné 1 équivalent d'oxigène. L'équation suivante représenterait, d'après M. Gottlieb, la transformation de l'acide oléique en *acide oxi-oléique :*



$$\underbrace{C^{36}H^{33}O^{3},HO}_{\text{Acide oléique.}} + O^{2} = \underbrace{C^{36}H^{32}O^{4},HO}_{\text{Ac. oxi-oléique.}} + HO.$$

L'acide oléique, chauffé à 100°, au contact de l'air, absorbe de l'oxigène avec plus de rapidité encore qu'à la température ordinaire ; mais cette oxidation est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique.

L'acide oléique est décomposé par l'action de la chaleur ; il donne naissance à de l'acide sébacique dont la proportion est d'autant plus

grande que l'acide oléique soumis à la distillation était plus pur. La formation de l'acide sébacique est accompagnée de celle d'une certaine quantité d'acide carbonique, de plusieurs carbures d'hydrogène gazeux ou liquides, et de deux acides volatils, qui sont les acides caprylique et caproïque. L'acide oléique altéré à l'air et l'acide oléique pur fournissent une quantité à peu près égale de ces deux derniers acides ; mais l'acide oxi-oléique donne beaucoup moins d'acide sébacique.

Les combinaisons de l'acide oléique avec les alcalis sont solubles dans l'eau ; les oléates terreux et métalliques sont complétement insolubles. La composition de ces sels est représentée par la formule générale $MO,C^{36}H^{33}O^{3}$.

L'*éther oléique* $C^{4}H^{5}O,C^{36}H^{33}O^{3}$ se prépare comme les autres éthers gras ; il est liquide, insoluble et décomposable par la distillation.

L'acide oléique a été appliqué par M. Péligot au foulage des laines ; il est préférable aux huiles pour cet usage, parce qu'étant soluble dans le carbonate de soude, il peut être enlevé par ce réactif.

L'acide oléique provenant des fabriques de bougies sert à fabriquer des savons qui sont mous quand on le sature par de la potasse, mais qui présentent une consistance presque aussi solide que celle du savon de Marseille, lorsqu'on neutralise l'acide oléique par la soude.

PRÉPARATION DE L'ACIDE OLÉIQUE.

La préparation de l'acide oléique pur présente de grandes difficultés : les propriétés assignées à cet acide, avant les travaux récents de MM. Broméis et Gottlieb, sont celles d'un acide oléique plus ou moins altéré par l'oxidation.

Dans les fabriques de bougies stéariques, on obtient l'acide oléique en traitant par l'acide sulfurique étendu d'eau le savon calcaire provenant de l'action de la chaux sur le suif. Les acides gras qui résultent de cette décomposition sont lavés à chaud et se prennent en masse par le refroidissement : cette masse comprimée laisse écouler un liquide riche en acide oléique, mais contenant encore des proportions assez considérables d'acide stéarique. Après un séjour prolongé dans un lieu froid, il se forme un dépôt dans le liquide, qui est décanté et livré au commerce ou employé sous le nom d'*acide oléique*. C'est un acide impur qui contient, indépendamment de l'acide stéarique, une plus ou moins grande quantité d'acide oxi-oléique provenant de l'oxidation de l'acide oléique au contact de l'air.

Pour obtenir l'acide oléique aussi pur que possible, il faut donc avoir recours à un procédé différent du précédent.

Après avoir saponifié par la potasse de l'huile d'olive ou d'amande, on décompose le savon par l'acide tartrique, on lave la matière grasse

acide, puis on la chauffe au bain-marie pendant quelques heures, avec la moitié de son poids d'oxide de plomb préalablement réduit en poudre fine. Le mélange doit être ensuite agité avec deux fois environ son volume d'éther et abandonné au repos. L'éther dissout l'oléate acide de plomb ; on le décante et on le mêle avec de l'acide chlorhydrique faible. L'acide oléique est éliminé et se dissout dans l'éther : la dissolution éthérée monte à la surface du liquide aqueux ; on la décante, on la mêle avec de l'eau et l'on en chasse l'éther par la distillation. Le résidu est de l'acide oléique presque pur, qui ne contient qu'une faible proportion d'acide oxi-oléique. Pour le débarrasser de ce dernier acide, on le sature par l'ammoniaque et l'on décompose le savon qui en résulte par du chlorure de barium. Il se forme un précipité d'oléate et d'oxi-oléate de baryte qu'on dessèche et qu'on traite par l'alcool bouillant ; la dissolution laisse déposer, en se refroidissant, des cristaux d'oléate de baryte, dont on sépare l'acide oléique à l'état de pureté par l'acide tartrique dissous dans l'eau bouillie et en prenant la précaution de faire cette décomposition, ainsi que les lavages de l'acide oléique, à l'abri du contact de l'air.

Le mode de purification que nous venons d'indiquer est applicable aux acides oléiques du commerce.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES ACIDES STÉARIQUE ET MARGARIQUE.

L'acide stéarique donne par la distillation une quantité considérable d'acide margarique ; mais ce dernier acide n'est pas pur, il est accompagné d'une substance neutre particulière, la *margarone*, $C^{66}H^{66}O^2$, d'un hydrogène carboné $C^{34}H^{34}$, d'une petite quantité d'eau et d'acide carbonique.

D'après M. Redtenbacher, 4 équivalents d'acide stéarique donneraient naissance, par la distillation, à 6 équivalents d'acide margarique, 1 équivalent de margarone, 1 équivalent d'hydrogène carboné de la formule $C^{34}H^{34}$, 1 équivalent d'eau et 1 équivalent d'acide carbonique.

La distillation de l'acide margarique donne les mêmes produits que celle de l'acide stéarique, mais la plus grande partie de l'acide margarique se volatilise sans avoir subi d'altération.

MARGARONE. $C^{66}H^{66}O^2$.

La margarone a été découverte par M. Bussy. Elle se produit, comme nous venons de l'indiquer, dans la distillation de l'acide stéarique. Sa composition, rapprochée de celle de l'acide margarique hydraté, dont elle ne diffère que par de l'acide carbonique et de l'eau, indique nettement que la margarone provient de la décomposition même de l'acide margarique :

$$\underbrace{(C^{34}H^{34}O^4)^2}_{\text{Ac. margarique.}} = \underbrace{C^{66}H^{66}O^2}_{\text{Margarone.}} + 2CO^2 + 2HO.$$

Pour préparer la margarone avec facilité, on distille un mélange de 4 parties d'acide margarique et de 1 partie de chaux. Le produit de la distillation cristallisé deux ou trois fois dans l'éther consiste en margarone pure.

La margarone est blanche, nacrée, très friable et électrique par le frottement; elle fond à 76° et reste diaphane après la solidification. Soumise à l'action de la chaleur, la margarone distille en partie sans altération; mais une partie plus ou moins considérable se détruit en produisant des composés liquides qui paraissent identiques avec ceux que l'on observe quand on distille les acides stéarique et margarique sur un excès de chaux.

La margarone est insoluble dans l'eau, soluble dans 50 parties d'alcool et dans 5 parties seulement d'éther bouillant. Elle n'a reçu jusqu'à présent aucun emploi dans l'industrie.

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ACIDE OLÉIQUE.

Nous avons déjà dit que l'acide oléique était décomposé par la distillation et qu'il produisait une petite quantité d'acides caprylique et caproïque et de l'acide sébacique. Ce dernier acide surtout ne se forme que dans la distillation de l'acide oléique.

ACIDE SÉBACIQUE. $C^{10}H^{8}O^{3},HO$.

L'acide sébacique ou sébique a été découvert par M. Thénard, parmi les produits de la distillation du suif. Les corps gras le fournissent en quantité d'autant plus considérable qu'ils sont plus riches en oléine. Lorsqu'on décompose par la chaleur l'acide oléique, on obtient, indépendamment des gaz qui se dégagent pendant la durée de l'opération, un produit liquide qui passe à la distillation et un résidu de charbon. Le produit liquide, qui réfracte fortement la lumière, est un mélange d'acide sébacique et de plusieurs carbures d'hydrogène dont le point d'ébullition varie de 160° à 280°. Pour en retirer l'acide sébacique, on traite le mélange à plusieurs reprises par l'eau bouillante, qui ne dissout que cet acide et le laisse déposer, par le refroidissement, en cristaux blancs et nacrés qui présentent beaucoup de ressemblance avec l'acide benzoïque.

L'acide sébacique est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et l'éther, fusible à 127° et volatil sans décomposition.

L'acide sébacique doit être considéré comme un acide monobasique. Ses sels ont pour formule générale $MO,C^{10}H^{8}O^{3},HO$. Il produit des précipités blancs dans les sels de plomb, d'argent et de mercure.

L'*éther sébacique* $C^{4}H^{5}O,C^{10}H^{8}O^{3}$ peut être obtenu, comme les éthers des acides gras, par l'action de l'acide chlorhydrique sur une dissolution

alcoolique d'acide sébacique. Il est oléagineux et d'une odeur agréable qui rappelle celle du melon; il est volatil, plus léger que l'eau et se solidifie à — 9.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LES ACIDES STÉARIQUE ET MARGARIQUE.

On a vu précédemment que l'acide margarique ne diffère de l'acide stéarique que par une proportion plus considérable d'oxigène; aussi ce dernier acide est-il transformé rapidement en acide margarique par divers corps oxidants, et particulièrement par l'acide azotique. Ce changement remarquable s'effectue sans dégagement d'acide carbonique; il consiste en une simple oxidation de l'acide stéarique: l'acide margarique est le produit unique de la réaction. La transformation de l'acide stéarique en acide margarique peut donc être représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{68}H^{68}O^{7}}_{\text{Ac. stéarique.}} + O = \underbrace{2(C^{34}H^{34}O^{4})}_{\text{Ac. margarique.}}$$

En prolongeant l'action de l'acide azotique sur l'acide margarique, il se manifeste une réaction secondaire pendant laquelle il se produit deux autres acides : l'un de ces acides est l'*acide subérique* qu'on avait obtenu en traitant le liége par l'acide azotique; l'autre est l'*acide succinique* que l'on préparait jusqu'alors en décomposant le succin par l'acide azotique ou par la chaleur.

ACIDE SUBÉRIQUE. $C^8H^6O^3,HO$.

Cet acide se présente ordinairement sous la forme d'une poudre blanche, cristalline, inodore, d'une saveur légèrement acide, inaltérable à l'air, rougissant faiblement la teinture de tournesol.

L'acide subérique est soluble dans 100 parties d'eau et dans le double environ de son poids d'eau bouillante. Il se dissout dans 10 parties d'éther froid et dans son poids d'alcool bouillant; il fond vers 124°, et se sublime à une température plus élevée, sans éprouver une altération bien sensible.

L'acide subérique peut être produit par l'action de l'acide azotique sur le liége et sur les écorces de plusieurs arbres, tels que le cerisier, le bouleau, le prunier, et sur la plupart des corps gras.

D'après M. Bromeis, on prépare facilement l'acide subérique en faisant bouillir pendant plusieurs jours l'acide stéarique avec un grand excès d'acide azotique. On obtient une dissolution acide, limpide, qui renferme, outre l'acide *subérique*, une assez forte proportion d'acide *succinique* presque pur. Cette solution, convenablement concentrée, laisse déposer, au bout de vingt-quatre heures, une masse presque solide qu'on purifie

par des lavages à l'eau froide et par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude.

Les *subérates* ont une saveur salée; ils sont précipités par les acides forts, qui en séparent l'acide subérique. Lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, une partie de l'acide subérique se détruit, tandis que l'autre se sublime.

Les subérates alcalins produisent dans les sels d'argent et de plomb des précipités blancs qui ont pour formules $AgO,C^8H^6O^3$ et $PbO,C^8H^6O^3$.

Les *éthers subériques de l'alcool* et de l'*esprit de bois* peuvent être obtenus par le même procédé que les éthers gras, c'est-à-dire en traitant par le gaz acide chlorhydrique une dissolution d'acide subérique dans l'alcool ou dans l'esprit de bois.

L'éther subérique de l'alcool a pour formule $C^4H^5O,C^8H^6O^3$. Il est liquide, incolore : il bout à 260° sans se décomposer. M. Laurent a fait connaître un *éther subérique chloré* qu'il a obtenu par l'action directe du chlore sur l'éther subérique.

D'après M. Boussingault, l'acide subérique distillé avec un excès de chaux produit une huile incolore, la *subérone*, C^8H^7O. Cette substance est liquide, d'une odeur agréable; elle bout à 176°. Sa densité de vapeur est de 4,392. Elle est presque insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. La subérone régénère de l'acide subérique par une longue exposition à l'air ou sous l'influence de l'acide azotique.

ACIDE SUCCINIQUE. $C^8H^3O^5,3HO$.

Cet acide, qu'on a préparé pendant longtemps en traitant le succin par la chaleur ou par les alcalis caustiques, peut être obtenu en faisant réagir à chaud l'acide azotique sur des corps gras très divers, parmi lesquels nous citerons le blanc de baleine, la cire, les acides margarique et stéarique. La décomposition de ces matières grasses par l'acide azotique est toujours lente ; elle donne lieu à un dégagement considérable de vapeurs rutilantes et à un mélange formé principalement d'acides subérique et succinique. Après avoir séparé par cristallisation la plus grande partie de l'acide subérique, on concentre les eaux mères de cet acide ; elles laissent déposer des cristaux d'acide succinique qu'on comprime et qu'on dessèche ; on les lave avec l'éther froid, qui leur enlève l'acide subérique avec lequel ils étaient mêlés, et on leur fait subir une nouvelle purification en les distillant et en les redissolvant une dernière fois dans l'eau bouillante, d'où ils se séparent parfaitement purs. L'existence de l'acide succinique a été signalée par M. Zwenger dans les feuilles d'absinthe, par M. A. Chevallier dans une essence de cumin qui avait longtemps subi l'action de l'air, et par MM. Lecanu, Serbat et Unverdorben dans la résine de plusieurs plantes conifères.

Les expériences de M. Piria, sur l'asparagine, ont démontré que cette substance, qui peut être considérée comme l'amide de l'acide malique, se transforme, par l'action lente de l'eau, en succinate d'ammoniaque : M. Dessaignes a reconnu que cette sorte de fermentation succinique s'étendait à l'acide malique et au malate de chaux. Comme les jeunes pousses des plantes qui composent la famille des légumineuses contiennent toutes de l'asparagine, il en résulte que ces plantes doivent produire de l'acide succinique, lorsqu'on les abandonne, au contact de l'eau, à une décomposition spontanée.

L'acide succinique est incolore, transparent, sans odeur, d'une saveur nauséabonde. L'eau bouillante en dissout la moitié, et l'eau froide le cinquième de son poids. Il est très soluble dans l'alcool, mais peu soluble dans l'éther. Il fond à 180° et bout à une température plus élevée en perdant de l'eau. Le chlore, l'acide sulfurique et l'acide azotique concentré et bouillant sont sans action sur l'acide succinique.

Les chimistes ne sont pas d'accord sur la formule de l'acide succinique. On l'a considéré pendant longtemps comme un acide monobasique dont l'équivalent était exprimé par $C^4H^2O^3,HO$; mais les expériences de MM. Fehling, Cahours et Malaguti tendent à placer l'acide succinique parmi les acides tribasiques. Dans cette hypothèse, il correspond à l'acide phosphorique et a pour formule $C^8H^3O^5,3HO$. L'acide, sublimé plusieurs fois, que M. F. d'Arcet considérait comme anhydre ($C^4H^2O^3$), serait monohydraté $C^8H^3O^5,HO$, et correspondrait à l'acide métaphosphorique PhO^5,HO.

L'acide succinique forme des sels dans lesquels les proportions d'eau et de base paraissent variables ; toutefois les principaux *succinates* contiennent une quantité de base qui correspond à l'eau d'hydratation de l'acide. La plupart des succinates peuvent être obtenus en cristaux réguliers. Les succinates de potasse, de soude, et principalement le succinate d'ammoniaque, forment dans les sels neutres de sesqui-oxide de fer un précipité gélatineux, d'une couleur de cannelle, qui consiste en succinate de peroxide de fer. Ce précipité, calciné au contact de l'air, laisse un résidu de peroxide de fer dont le poids fait connaître celui du métal.

L'acide succinique forme, avec l'acide sulfurique, un acide double, l'*acide sulfosuccinique* $C^8H^3O^5,(SO^3)^2,3HO$, dont l'existence a été signalée par M. Fehling.

SUCCINAMIDE. $C^8H^3O^3(AzH^2)^2,HO$.

On obtient cette substance en soumettant l'éther succinique à l'action prolongée de l'ammoniaque liquide. Il se sépare peu à peu du mélange un dépôt blanc, qu'on lave à l'alcool et qu'on fait ensuite dissoudre dans l'eau bouillante ; la succinamide cristallise par le refroidissement de la liqueur.

La succinamide est représentée par du succinate d'ammoniaque dont on aurait séparé les éléments de 2 équivalents d'eau : elle a donc pour formule $C^8H^3O^3,(AzH^2)^2,HO$. Elle est insoluble dans l'éther et dans l'alcool absolu : les acides et les alcalis hydratés la transforment rapidement en acide succinique et en ammoniaque.

BISUCCINAMIDE. $C^8H^3O^4,AzH^2,2HO$.

La succinamide, soumise à l'action de la chaleur, se change en partie en *bisuccinamide* $C^8H^3O^4,AzH^2,2HO$. On peut aussi l'obtenir en distillant le succinate d'ammoniaque et traitant le résidu de cette distillation par l'alcool bouillant, d'où la bisuccinamide se dépose sous forme de tables rhomboïdales incolores.

ÉTHER SUCCINIQUE. $(C^4H^5O)^2,HO,C^8H^3O^5$.

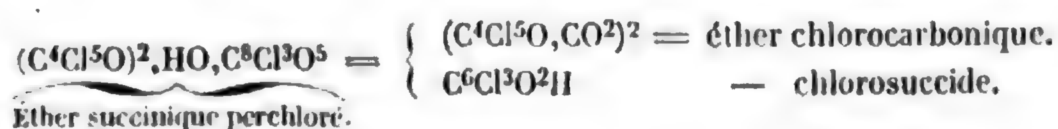
On obtient cet éther en saturant de gaz acide chlorhydrique une dissolution alcoolique bouillante d'acide succinique. Il est liquide, d'une saveur brûlante, d'une odeur aromatique; il bout vers 215°. Sa densité de vapeur est de 6,06.

ÉTHER SUCCINIQUE PERCHLORÉ. $(C^4Cl^5O)^2,HO,C^8Cl^3O^5$.

Le chlore enlève 2 équivalents d'hydrogène à l'éther succinique et le transforme en un éther chloré $(C^4H^5O)^2,HO,C^8HCl^2O^5$. Ce dernier éther, soumis lui-même à l'action d'un excès de chlore, sous l'influence directe des rayons solaires, donne naissance à un abondant dégagement d'acide chlorhydrique et à une masse blanche cristalline d'éther succinique perchloré $(C^4Cl^5O)^2,HO,C^8Cl^3O^5$, découvert par M. Cahours.

M. Malaguti a fait sur l'éther succinique perchloré une suite d'expériences intéressantes dont nous allons présenter les principaux résultats. M. Malaguti a vu que cet éther était décomposé par l'alcool, en produisant de l'acide chlorhydrique et trois éthers, qui sont les éthers carbonique, chloracétique et *chlorosuccique*.

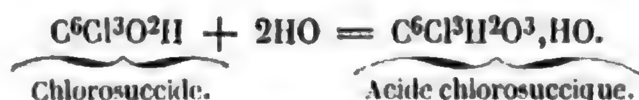
Pour expliquer les diverses réactions de l'éther succinique perchloré, M. Malaguti propose de le considérer comme formé d'éther chlorocarbonique C^4Cl^5O,CO^2, et d'un corps complémentaire qu'il appelle *chlorosuccide* $= C^6Cl^3O^2H$. En effet, on a



$$\underbrace{(C^4Cl^5O)^2,HO,C^8Cl^3O^5}_{\text{Éther succinique perchloré.}} = \begin{cases} (C^4Cl^5O,CO^2)^2 = \text{éther chlorocarbonique.} \\ C^6Cl^3O^2H \quad — \text{chlorosuccide.} \end{cases}$$

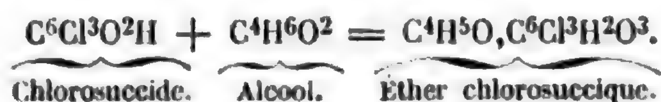
Lorsque le chlorosuccide se trouve en contact avec une substance qui

peut lui abandonner les éléments de l'eau, il se convertit en *acide chlorosuccique :*



$$\underbrace{C^6Cl^3O^2H}_{\text{Chlorosuccide.}} + 2HO = \underbrace{C^6Cl^3H^2O^3,HO.}_{\text{Acide chlorosuccique.}}$$

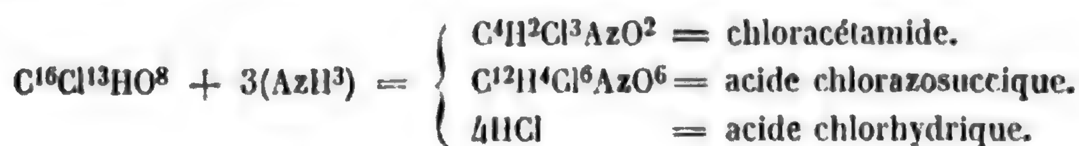
En présence de l'alcool, le chlorosuccide donne naissance à l'*éther chlorosuccique*, d'après l'équation suivante :



$$\underbrace{C^6Cl^3O^2H}_{\text{Chlorosuccide.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{C^4H^5O,C^6Cl^3H^2O^3.}_{\text{Éther chlorosuccique.}}$$

L'éther succinique perchloré se décompose, sous l'influence de la potasse, comme si cet éther était une combinaison d'éther carbonique perchloré et de chlorosuccide. Il se produit d'une part du chlorure de potassium, du formiate et du carbonate de potasse, par suite de la décomposition de l'éther carbonique perchloré, et d'une autre part, du chlorosuccate de potasse dû à la décomposition de la chlorosuccide par l'eau contenue dans l'alcali.

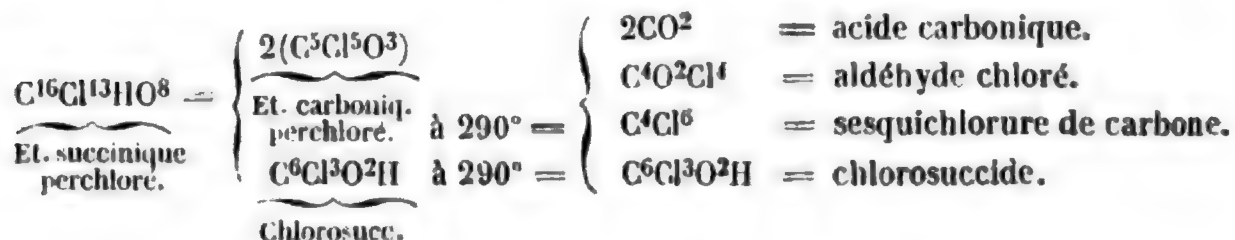
L'ammoniaque produit, avec l'éther succinique perchloré, de la chlorocétamide, du chlorhydrate d'ammoniaque et un nouveau sel ammoniacal amidé contenant un acide que M. Malaguti a désigné sous le nom d'*acide chlorazosuccique*. Cette décomposition est représentée par l'équation suivante :



$$C^{16}Cl^{13}HO^8 + 3(AzH^3) = \begin{cases} C^4H^2Cl^3AzO^2 = \text{chloracétamide.} \\ C^{12}H^4Cl^6AzO^6 = \text{acide chlorazosuccique.} \\ 4HCl = \text{acide chlorhydrique.} \end{cases}$$

L'action de la chaleur sur l'éther succinique perchloré confirme l'hypothèse qui consiste à le considérer comme une combinaison d'éther carbonique perchloré et de chlorosuccide.

En distillant à 290° l'éther succinique perchloré, on obtient de l'acide carbonique, de l'aldéhyde chloré et du chlorosuccide. Ce dernier composé et l'aldéhyde chloré se transforment, par l'action successive de l'eau, en acide chloracétique et en acide chlorosuccique :



$$\underbrace{C^{16}Cl^{13}HO^8}_{\text{Et. succinique perchloré.}} = \begin{cases} \underbrace{2(C^5Cl^5O^3)}_{\text{Et. carboniq. perchloré.}} \text{ à } 290° = \\ \underbrace{C^6Cl^3O^2H}_{\text{Chlorosucc.}} \text{ à } 290° = \end{cases} \begin{cases} 2CO^2 = \text{acide carbonique.} \\ C^4O^2Cl^4 = \text{aldéhyde chloré.} \\ C^4Cl^6 = \text{sesquichlorure de carbone.} \\ C^6Cl^3O^2H = \text{chlorosuccide.} \end{cases}$$

ACIDE CHLOROSUCCIQUE. $C^6Cl^3H^2O^3,HO$.

L'acide chlorosuccique est incolore, cristallin, inaltérable à l'air, d'une saveur fortement acide ; lorsqu'on le chauffe à 75°, il répand des fumées blanches qui se condensent en prismes très déliés.

Une dissolution étendue d'acide chlorosuccique n'est pas troublée par l'azotate d'argent; mais une dissolution concentrée forme un magma cristallin, peu altérable à la lumière.

On prépare l'acide chlorosuccique en traitant par un acide le produit de l'action de la potasse sur l'éther succinique perchloré. Il se sépare un liquide oléagineux qui cristallise quand on l'expose dans le vide, et qui n'est autre chose que de l'acide chlorosuccique.

ACIDE CHLORAZOSUCCIQUE.

Cet acide cristallise en prismes à quatre pans, terminés par des pyramides, à peine solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther. Cet éther présente la propriété de se fondre dans l'eau entre 83 et 85°, et de ne se fondre en l'absence de ce liquide que vers 200°, après avoir d'ailleurs subi un commencement d'altération.

Une dissolution concentrée de chlorazosuccate d'ammoniaque donne avec les sels de cuivre un précipité lilas; avec les sels de chaux, un précipité blanc formé de petits prismes; avec les sels d'argent, un précipité blanc qui devient peu à peu cristallin.

Une dissolution aqueuse concentrée de chlorazosuccate d'ammoniaque se décompose avec effervescence, sous l'influence de l'ébullition, en produisant du sel ammoniac et une nouvelle amide que M. Malaguti a nommée *chlorosuccilamide*.

D'après les recherches inédites de M. Malaguti, la formule de l'acide chlorazosuccique est $C^{12}H^{3}Cl^{6}Az^{2}O^{5},HO$; par l'action d'une chaleur prolongée, cet acide paraît perdre de l'eau et devient $C^{12}H^{2}Cl^{6}Az^{2}O^{4}$.

On prépare l'acide chlorazosuccique en versant un acide dans les eaux mères d'où s'est précipitée la chloracétamide, après l'action de l'ammoniaque sur l'éther succinique perchloré.

CHLOROSUCCILAMIDE. $C^{3}Cl^{4}H^{4}AzO^{2}$.

Cette substance provient de la décomposition du chlorosuccate d'ammoniaque sous l'influence de l'eau, d'un excès d'ammoniaque et de la chaleur. Elle cristallise en aiguilles blanches et soyeuses, d'une blancheur éclatante; elle est volatile sans altération. Les alcalis hydratés n'en dégagent pas d'ammoniaque à froid, mais la décomposent à chaud à la manière des autres amides.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ACIDE OLÉIQUE.

L'acide oléique, traité par l'acide azotique concentré et en grand excès, disparaît peu à peu en produisant une quantité considérable de vapeurs nitreuses, et donne des acides dont les uns restent dans la cornue et les autres se trouvent parmi les produits de la distillation.

Les acides qui restent dans la cornue sont au nombre de quatre ; leur découverte est due à M. Laurent. Ils sont solubles et cristallisables. Le tableau suivant indique leurs noms et leur composition :

Acide pimélique, fusible à 114°	$C^{14}H^{10}O^{6},2HO$.
Acide adipique. fusible à 130°	$C^{10}H^{9}O^{3},HO$.
Acide lipique, fusible à 145°.	$C^{10}H^{6}O^{8},2HO$.
Acide azoléique.	$C^{14}H^{14}O^{4}$.

D'après M. Broméis, il se forme en même temps une certaine quantité d'acide subérique. Les acides volatils qu'on retrouve dans les produits de la distillation ont été signalés par M. Redtenbacher. Nous donnerons ici leurs noms et leur composition :

Acide acétique.	$C^{4}H^{4}O^{4}$.
— métacétonique.	$C^{6}H^{6}O^{4}$.
— butyrique.	$C^{8}H^{8}O^{4}$.
— valérianique.	$C^{10}H^{10}O^{4}$.
— caproïque.	$C^{12}H^{12}O^{4}$.
— œnanthylique.	$C^{14}H^{14}O^{4}$.
— caprylique.	$C^{16}H^{16}O^{4}$.
— pélargonique	$C^{18}H^{18}O^{4}$.
— caprique	$C^{20}H^{20}O^{4}$.

Lorsque l'acide azotique qu'on fait réagir sur l'acide oléique est très concentré, les acides volatils paraissent se former en proportion plus considérable qu'avec un acide plus aqueux.

ACTION DE L'ACIDE HYPO-AZOTIQUE SUR L'ACIDE OLÉIQUE.

ACIDE ÉLAÏDIQUE. $C^{72}H^{66}O^{5},2HO$.

M. Poutet, de Marseille, avait fait depuis longtemps l'observation curieuse que l'azotate de mercure préparé à froid jouissait de la propriété de déterminer la solidification de l'huile d'olive, tandis qu'il était sans action sur un grand nombre d'autres huiles, et particulièrement sur celle d'œillette. M. Félix Boudet reconnut, il y a quelques années, que l'azotate de mercure ne solidifiait l'huile d'olive qu'autant qu'il contenait de l'acide hypo-azotique, et que cet acide pouvait être employé directement au lieu de l'azotate de mercure. Il constata que non seulement l'huile d'olive, mais toutes les autres huiles non siccatives étaient solidifiées par de très faibles proportions d'acide hypo-azotique qui transformait l'oléine contenue dans ces huiles en une nouvelle substance qu'il appela *élaïdine*. L'élaïdine se change par la saponification en *acide élaïdique* et en glycérine.

Lorsqu'on traite par l'acide hypo-azotique les acides gras liquides qui proviennent de la saponification des huiles non siccatives, on obtient

encore de l'acide élaïdique dont la présence est annoncée par une cristallisation du mélange.

L'acide élaïdique cristallise en belles lames micacées, d'une blancheur éclatante. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et surtout dans l'alcool. Ses solutions présentent une réaction acide. Il fond entre 44 et 45°. Lorsqu'on le chauffe dans une cornue, une partie distille sans altération, tandis que l'autre se détruit et donne des carbures d'hydrogène gazeux et liquides. Le produit distillé ne contient pas d'acide sébacique ; ce dernier acide ne se montre que dans le cas où l'acide élaïdique est mêlé d'acide oléique.

L'acide élaïdique peut être obtenu en décomposant par les acides les sels provenant de la saponification de l'élaïdine ; mais sa préparation est plus facile en partant de l'acide oléique. On fait passer pendant quelques minutes un courant de vapeurs d'acide hypo-azotique dans de l'acide oléique; on refroidit le mélange en l'entourant d'eau fraîche ou de glace ; il se forme d'abondants cristaux lamelleux qu'on traite à plusieurs reprises par l'eau bouillante pour enlever l'acide azotique qui les imprègne. L'acide élaïdique encore impur est séparé de l'eau et dissous dans son poids environ d'alcool. La liqueur laisse déposer au bout de quelque temps de belles tables nacrées d'acide élaïdique qu'une nouvelle cristallisation purifie complétement d'une matière colorante rouge qui se forme en même temps que cet acide par l'action de l'acide hypo-azotique sur l'acide oléique.

ÉTHER ÉLAÏDIQUE. $C^4H^5O,HO,C^{72}H^{66}O^3$.

On prépare facilement cet éther en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide élaïdique. Le mélange est ensuite agité avec de l'eau qui lui enlève l'acide chlorhydrique, puis avec de l'alcool qui sépare l'acide élaïdique non éthérifié, et en dernier lieu avec de l'eau distillée.

L'éther élaïdique est liquide, incolore, sans odeur à froid, plus léger que l'eau, dans laquelle il est insoluble ; l'alcool le dissout plus difficilement que l'éther. Il ne peut être volatilisé sans décomposition.

L'azotate de mercure préparé à froid, et tenant en dissolution de l'acide hypo-azotique, transforme l'éther oléique en éther élaïdique.

La composition de l'acide élaïdique a été déterminée par M. Meyer.

GLYCÉRINE. $C^6H^8O^6$.

La glycérine, ou *principe doux des huiles*, a été découverte par Schèele. Elle accompagne toujours les produits de la saponification des huiles et des corps gras neutres : le blanc de baleine seul fait exception et donne,

sous l'influence des alcalis hydratés, au lieu de glycérine, une autre substance qui est l'*éthal*.

La glycérine concentrée dans le vide, à la température de 100°, a pour formule $C^3H^4O^3$ ou $C^6H^8O^6$. Elle est liquide, inodore, incolore, d'une densité de 2,28, d'une saveur très sucrée, sans arrière-goût désagréable. L'eau et l'alcool la dissolvent en toutes proportions ; elle est presque insoluble dans l'éther. Elle présente la propriété de dissoudre la plupart des corps que l'eau elle-même peut dissoudre. L'acide azotique, même étendu de plusieurs fois son poids d'eau, l'attaque avec énergie en produisant un acide déliquescent, qu'une oxidation subséquente convertit en acides oxalique et carbonique.

La glycérine donne naissance à de l'acide formique, lorsqu'on la traite à chaud par un mélange de bi-oxide de manganèse et d'acide sulfurique étendu ou d'acide chlorhydrique concentré.

La solution aqueuse de glycérine, abandonnée pendant plusieurs mois à elle-même, en présence des ferments, à une température de 25 à 30°, subit, d'après M. Redtenbacher, une décomposition pendant laquelle il se forme de l'acide acétique et de l'acide métacétonique.

Lorsqu'on mêle de l'acide sulfurique concentré avec la moitié de son poids de glycérine, la température de la liqueur s'élève beaucoup ; si, après avoir étendu d'eau le mélange, on le neutralise par la chaux, il se produit du *sulfoglycérate de chaux* très soluble qui cristallise par le froid. Ce sel a pour formule $CaO,C^6H^7O^5(SO^3)^2$. L'acide oxalique en sépare l'acide sulfoglycérique $C^6H^7O^5,(SO^3)^2,HO$, qui est liquide, d'une saveur fortement acide, et que l'eau décompose peu à peu en acide sulfurique et en glycérine.

Les sulfoglycérates, même ceux de plomb et de baryte, sont solubles dans l'eau ; la chaleur les décompose en laissant dégager des vapeurs d'une odeur irritante, qui contiennent de l'acroléine.

L'acide phosphorique concentré agit sur la glycérine comme l'acide sulfurique, et forme de l'*acide phosphoglycérique* $C^6H^7O^5,PhO^5,HO$ qu'on sépare facilement de l'acide phosphorique non altéré, à l'aide de la baryte. Le phosphoglycérate de barite, lavé à l'alcool pour le purifier de la glycérine avec laquelle il est encore mêlé, redissous ensuite dans l'eau et décomposé par l'acide sulfurique faible, donne l'acide phosphoglycérique. M. Gobley a constaté récemment la présence de l'acide phosphoglycérique dans le jaune d'œuf.

L'existence des acides sulfoglycérique et phosphoglycérique, rapprochée de celle des acides sulfovinique et phosphovinique, établit une analogie de plus entre la glycérine et l'alcool (Pelouze).

La glycérine dissout une proportion considérable de brome : le mélange s'échauffe beaucoup et contient une quantité considérable d'acide bromhydrique ; l'eau en sépare un liquide d'une odeur éthérée agréable.

peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool et l'éther. Ce liquide huileux est lui-même altéré par le brome, sous l'influence de la chaleur ou de la radiation solaire. Les composés bromés ainsi obtenus ont quelque analogie avec le chloral et le chloroforme, mais leurs propriétés et leur composition réclament une nouvelle étude.

L'iode colore la glycérine en jaune orangé, mais ne paraît pas lui faire subir d'altération bien sensible. Le chlore l'attaque plus facilement et produit une série de composés chlorés.

Préparation de la glycérine.

La glycérine peut être obtenue en soumettant à l'action prolongée de l'oxide de plomb et de l'eau presque tous les corps gras neutres; mais on emploie ordinairement dans cette préparation l'huile d'olive ou l'axonge. Le mélange doit être maintenu en ébullition, et l'eau, à mesure qu'elle s'évapore, est remplacée par une nouvelle quantité d'eau chaude. Le sel de plomb (emplâtre simple) étant insoluble et très dense, se sépare facilement de l'eau; celle-ci tient en dissolution de la glycérine mêlée seulement à une petite quantité d'oxide de plomb qu'on précipite en dirigeant dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique. La dissolution est concentrée d'abord à feu nu, et en dernier lieu, au bain-marie, dans une étuve ou dans le vide.

Si la glycérine trouvait un jour quelque application dans l'industrie, on pourrait s'en procurer facilement de grandes quantités. En effet, la saponification du suif par la chaux donne lieu à un savon calcaire et à des eaux très riches en glycérine, qui sont actuellement jetées et perdues dans toutes les fabriques de bougies stéariques. Ces eaux, traitées par un courant d'acide carbonique, donneraient, par une évaporation convenable, de la glycérine presque pure.

M. Rochleder a fait connaître un nouveau procédé de préparation de la glycérine qui ne donne peut-être pas cette substance avec autant de facilité que les procédés de saponification précédents, mais qui est curieux au point de vue théorique, et semble démontrer jusqu'à un certain point la préexistence de la glycérine anhydre et des acides gras dans les corps gras neutres. Ce procédé consiste à dissoudre l'huile de ricin dans l'alcool absolu, et à faire passer dans la dissolution un courant de gaz acide chlorhydrique sec. Le mélange, traité par l'eau et séparé de la matière grasse qui le surnage, est évaporé en consistance sirupeuse et mis en contact avec de l'éther. La partie insoluble dans ce liquide, après avoir été desséchée dans le vide, présente toutes les propriétés de la glycérine.

ACROLÉINE $C^6H^4O^2$. — ACIDE ACROLÉIQUE $C^6H^3O^3,HO$.

La glycérine, soumise à l'action de la chaleur, distille en éprouvant

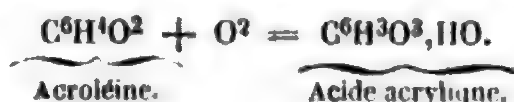
toutefois une décomposition partielle. La partie qui se détruit donne naissance à une petite quantité d'*acroléine*, à des huiles empyreumatiques, des gaz inflammables, et laisse dans le vase distillatoire un résidu de charbon.

L'*acroléine*, dont la présence dans la distillation des corps gras à base de glycérine est caractéristique, peut être préparée de la manière suivante : On distille dans un courant d'acide carbonique un mélange d'acide phosphorique anhydre et de glycérine concentrée. Le produit de la distillation est liquide et composé de trois couches distinctes : la plus dense consiste en une huile épaisse ; celle du milieu est aqueuse, et la couche supérieure contient l'acroléine. On distille l'acroléine impure une première fois sur de l'oxide de plomb, et une seconde sur du chlorure de calcium.

L'acroléine est un liquide huileux, très volatil, limpide, soluble dans l'eau, mais beaucoup moins que dans l'éther et l'alcool. Elle irrite vivement les yeux et le nez. Sa composition ne diffère de celle de la glycérine que par les éléments de 4 équivalents d'eau :

$$\underbrace{C^6H^7O^5,HO}_{\text{Glycérine.}} = \underbrace{C^6H^4O^2}_{\text{Acroléine.}} + 4HO.$$

L'acroléine anhydre se solidifie lentement au contact de l'air et se change en un nouvel acide, l'*acide acroléique* ou *acrylique :*



$$\underbrace{C^6H^4O^2}_{\text{Acroléine.}} + O^2 = \underbrace{C^6H^3O^3,HO.}_{\text{Acide acrylique.}}$$

L'oxide d'argent est réduit, même à froid, par l'acroléine qui se change aussitôt en acide acrylique. Cet acide s'unit en même temps à l'oxide d'argent dont on peut le séparer par l'hydrogène sulfuré.

L'acide acrylique est liquide, incolore, volatil, d'une saveur franchement acide, d'une odeur de viande marinée. Il forme avec les bases des sels qui sont tous très solubles. Il réduit l'oxide d'argent en produisant, comme l'acide formique, de l'eau et de l'acide carbonique.

L'*éther acrylique* bout à 65° ; il a une odeur de raifort.

D'après M. Redtenbacher, l'acroléine, conservée dans l'eau, se change à la longue en acides acétique, formique et acrylique, dont la formation est accompagnée de celle d'une substance qu'il a nommée *disacryle*, $C^{10}H^8O^4$.

La disacryle est blanche, pulvérulente, insipide, inodore, insoluble dans l'eau, l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone, les essences, les huiles grasses, les acides et les alcalis. La potasse en fusion s'unit à la disacryle, et les acides l'en séparent sans qu'elle subisse d'altération.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CORPS GRAS.

SAPONIFICATION SULFURIQUE.

Les corps gras, soumis à l'influence de l'acide sulfurique, présentent une série de phénomènes d'une grande netteté dont l'étude a été entreprise dans ces dernières années, et que l'on désigne sous le nom de *saponification sulfurique* (1).

On sait qu'un corps gras neutre, traité par la potasse, se dédouble toujours en glycérine et en acide gras : l'acide sulfurique peut, comme les alcalis, opérer le dédoublement des corps gras neutres en acides gras et en glycérine. Tel est le résultat final de l'action de l'acide sulfurique sur les corps gras dans la saponification sulfurique ; mais il se produit d'abord des phénomènes secondaires qui tiennent à la nature même de l'acide qui a été employé pour opérer le dédoublement.

Ainsi, l'oléine, la margarine et la stéarine se combinent intégralement avec l'acide sulfurique pour former des acides *sulfogras;* et ce n'est qu'à la longue que les corps neutres se dédoublent en acides gras et en glycérine. De plus, les acides gras et la glycérine jouissent eux-mêmes de la propriété de se combiner avec l'acide sulfurique pour former des acides doubles; aussi lorsque les premiers acides sulfogras se décomposent, obtient-on quatre nouveaux acides doubles, qui sont les acides *sulfoglycérique*, *sulfomargarique*, *sulfostéarique* et *sulfoléique*. Ces acides se décomposent sous l'influence de l'eau, régénèrent de l'acide sulfurique, de la glycérine, et laissent en même temps précipiter les acides oléique, margarique et stéarique. On voit donc que dans la saponification sulfurique, la glycérine et les acides gras qui se produisent résultent de la décomposition, sous l'influence de l'eau, des acides doubles qui se sont formés d'abord.

Les acides gras qui prennent naissance dans la saponification sulfurique sont quelquefois identiques avec ceux qui dérivent de la saponification par les alcalis ; dans d'autres cas, ils diffèrent des acides ordinaires par les éléments de l'eau.

Les acides sulfogras, formés par la combinaison des acides gras liquides avec l'acide sulfurique, sont beaucoup plus stables que ceux qui sont produits par les acides solides. Ils sont solubles dans l'eau; leur saveur est amère; l'eau ne les décompose que très lentement à la température ordinaire, mais leur décomposition est très rapide lorsqu'on fait bouillir leur dissolution.

Quand on fait dissoudre dans l'eau froide un mélange d'acide sulf-

(1) Fremy, *Recherches sur la saponification sulfurique.*

oléique et d'acide sulfomargarique, et qu'on l'abandonne à lui-même pendant quelque temps à la température ordinaire, l'acide sulfomargarique se décompose presque complétement avant que la décomposition de l'acide sulfoléique ait commencé : cette différence dans la stabilité des deux acides sulfogras permet d'isoler les produits de leur décomposition.

Les acides sulfogras sont solubles dans l'eau pure et entièrement insolubles dans une eau qui tient en dissolution des sels alcalins, tels que le chlorure de sodium, le sulfate de potasse, le sulfate de soude, les sels ammoniacaux, etc. Cette propriété a été mise à profit pour la purification des acides sulfogras.

Les acides sulfogras sont insolubles dans l'eau qui contient des acides en excès.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'HUILE D'OLIVE.

L'action de l'acide sulfurique sur l'huile d'olive a été examinée avec soin. Ce que nous dirons de la saponification sulfurique de cette huile est applicable aux autres corps gras.

L'huile d'olive peut être considérée comme un mélange d'oléine et de margarine. Lorsqu'on traite cette huile par la moitié de son poids d'acide sulfurique concentré, on forme d'abord des combinaisons de margarine et d'acide sulfurique, d'oléine et d'acide sulfurique, qui ne tardent pas à se dédoubler : 1° en acide sulfoglycérique ; 2° en acide sulfomargarique (combinaison d'acide sulfurique et d'acide margarique) ; 3° en acide sulfoléique (combinaison d'acide oléique et d'acide sulfurique). Quand on reprend la masse par l'eau, l'acide sulfoglycérique reste en dissolution, tandis que les deux acides sulfogras forment à la surface du liquide une masse sirupeuse qui est insoluble dans l'eau acide. En décantant cette eau et la remplaçant par de l'eau pure, on opère la dissolution des deux acides sulfogras. Cette liqueur, abandonnée à elle-même, se décompose lentement et donne naissance à quatre acides gras nouveaux (Fremy).

Le premier, isomérique avec l'acide margarique, a été nommé *acide métamargarique*. Son point de fusion est de 50°, tandis que celui de l'acide margarique est de 60° ; il cristallise en petites lames micacées.

Le second, l'*acide hydromargaritique*, diffère de l'acide margarique par 2 équivalents d'eau et fond à 68° ; il cristallise dans l'alcool en prismes rhomboïdaux.

Le troisième acide, l'*acide méta-oléique*, est isomérique avec l'acide oléique ; il est à peine soluble dans l'alcool. Cette propriété permet de le distinguer facilement de l'acide oléique qui se dissout dans l'alcool en toutes proportions.

Enfin, le quatrième acide est liquide ; il est représenté dans sa com-

position par de l'acide oléique hydraté. On l'a nommé *acide hydroléique*.

Les deux acides liquides dont nous venons de parler, les acides métaoléique et hydroléique, soumis à la distillation, se décomposent en donnant naissance à deux carbures d'hydrogène liquides, isomériques avec le gaz oléfiant. L'un, l'*oléène*, bout à 55°; sa formule est $C^{12}H^{12}$; le second, l'*élaène*, bout à 110°; sa formule est $C^{18}H^{18}$.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LES AUTRES CORPS GRAS.

L'action de l'acide sulfurique sur les autres corps gras a été jusqu'à présent peu étudiée; on sait cependant que le suif et le beurre, traités par l'acide sulfurique, donnent des acides qui ont exactement la même composition que ceux qui se produisent par l'action des alcalis.

En voyant, du reste, la facilité avec laquelle les corps gras neutres se transforment en acides gras lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique, il était permis de croire que la saponification sulfurique serait employée un jour dans la fabrication des bougies stéariques.

Cette prévision s'est réalisée : il existe, en effet, un nouveau mode de fabrication de bougies stéariques qui est basé en grande partie sur la saponification sulfurique.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CORPS GRAS NEUTRES.

Les trois substances qui constituent la plupart des corps gras, soit d'origine végétale, soit d'origine animale, sont la *stéarine*, la *margarine* et l'*oléine*. On comprend alors que les huiles végétales et les graisses animales doivent offrir un grand nombre de propriétés communes. La plupart du temps la petite quantité de matières colorantes, sapides ou odorantes qu'elles contiennent, modifie à peine leurs propriétés chimiques.

Les corps gras qui existent dans les graines des végétaux, sont ordinairement enfermés dans des cellules; la chaleur ne suffirait pas pour rompre ces cellules, il faut les briser par trituration; on comprime ensuite à la presse les graines dont les cellules ont été brisées, et souvent on ajoute la chaleur à la pression.

Dans quelques cas, on déplace la matière grasse contenue dans les graines en soumettant celles-ci à l'action de l'eau; il est rare qu'on emploie les dissolvants pour extraire les huiles des végétaux.

Les huiles ont une consistance tout à fait variable : quelques unes peuvent rester liquides sous l'influence d'un froid assez considérable; d'autres, comme l'huile d'olive, se solidifient toujours en hiver; quelques unes enfin présentent une consistance de graisse : tels sont les beurres de palme, de coco et de cacao.

Les huiles sont plus légères que l'eau; leur densité varie entre 0,919 et 0,970.

L'air agit différemment sur elles : les unes sèchent rapidement et sont nommées *huiles siccatives ;* d'autres, au contraire, portent le non d'*huiles non siccatives*, et ne se résinifient que très lentement.

Pendant leur dessiccation, les huiles absorbent de l'oxigène. Théodore de Saussure, qui s'est occupé de ces phénomènes, a reconnu que cette absorption se fait inégalement, et qu'elle est favorisée par la chaleur. Ainsi, une huile de noix, qui en six mois n'avait absorbé que vingt à trente fois son volume d'oxigène, a pu absorber 80 volumes d'oxigène dans le mois suivant.

Lorsqu'une huile s'oxide à l'air, sa température s'élève rapidement, et l'on cite des exemples d'incendies qui se sont produits par l'inflammation spontanée des huiles au moment de leur oxidation. Ces sortes de combustions sont assez fréquentes lorsque les huiles sont divisées par certaines matières organiques, comme le coton.

Des huiles que l'on conserve dans des caves peuvent absorber une assez grande quantité d'oxigène pour que l'atmosphère de ces caves devienne impropre à la respiration.

On admet généralement que les huiles sont formées par le mélange de la margarine avec l'oléine.

Il existe dans les huiles des oléines différentes; les huiles non siccatives diffèrent des huiles siccatives, non seulement par leurs propriétés, mais aussi par leur composition (Boudet et Pelouze).

L'oléine des huiles non siccatives peut se transformer en une matière solide (l'*élaïdine*) sous l'influence des acides azotique et hypo-azotique, ou par l'action de l'azotate de protoxide de mercure, lorsque ce sel ayant été préparé à froid, contient en dissolution une certaine quantité d'acide hypo-azotique.

Ce fait important, découvert par M. Poutet, de Marseille, a été ensuite examiné avec soin par M. Félix Boudet; il peut servir à reconnaître différents mélanges d'huile.

L'huile d'olive, en effet, se solidifie sous l'influence du proto-azotate de mercure, tandis que l'huile de graine, et particulièrement celle d'œillette, avec laquelle l'huile d'olive est souvent altérée, ne se solidifie pas.

En soumettant donc un mélange d'huile d'olive et d'huile de graine à l'action du proto-azotate de mercure, on peut en quelque sorte, d'après la consistance que prend le mélange, reconnaître la proportion des huiles qui le constituent.

Les huiles, exposées à l'air, deviennent acides et contractent une odeur désagréable; c'est ce phénomène qui porte le nom de *rancissement:* l'huile, dans ce cas, éprouve une espèce de fermentation qui est due à l'influence des corps azotés qu'elle tient en dissolution. On peut éviter

jusqu'à un certain point le rancissement des huiles en les chauffant fortement; la chaleur coagule la matière animale et suspend son action.

Les huiles soumises à l'influence de la chaleur se transforment d'abord en acide margarique, en acide oléique et en glycérine; elles donnent ensuite naissance aux produits de décomposition de ces trois corps.

Le chlore et le brome agissent sur les huiles et forment des produits bromés et chlorés qui n'ont pas encore été examinés.

M. Larivière a étudié l'action de l'acide azotique sur les différentes huiles; il a vu que les huiles siccatives et non siccatives donnent naissance d'abord à un acide que M. Laurent a découvert en traitant l'acide oléique par l'acide azotique, et produisent en outre constamment des acides cyanhydrique et œnanthylique.

HUILE D'OLIVE.

Cette huile s'obtient principalement en Provence, en Italie, en Espagne et sur les côtes d'Afrique. On récolte les olives quelque temps avant leur maturité; on les écrase et on les presse à froid : cette première opération donne de l'*huile fine* ou *vierge*. Pour retirer une nouvelle quantité d'huile des olives comprimées, on les soumet à l'action de l'eau chaude, qui donne une huile de deuxième qualité. Il existe encore dans le commerce une huile d'olive de qualité inférieure, qu'on obtient en abandonnant à la fermentation les olives entières ou le résidu qu'elles laissent après leur compression.

Dans l'extraction de l'huile d'olive, il faut avoir soin de presser les olives dès qu'elles sont écrasées; car en attendant quelque temps, il se manifeste dans la masse une sorte de fermentation qui nuit beaucoup à la qualité de l'huile.

L'huile d'olive commence à se congeler à quelques degrés au-dessus de 0°; elle se rançit facilement, ce qui tient à l'altération d'une matière qu'elle tient en dissolution et qui lui donne sa saveur agréable. Sa densité à 12° est de 0,9192. Elle est solidifiée rapidement par l'azotate de protoxide de mercure. Pour l'essayer, on la bat avec le douzième de son poids de ce sel : on reconnait ainsi la présence de 1/10 et souvent de 1/20 d'huile d'œillette dans l'huile d'olive. Ce procédé d'essai est suffisant, car au-dessous de 1/10, la fraude ne présente plus d'intérêt.

L'huile d'olive refroidie, comprimée, puis traitée à diverses reprises par l'éther, laisse cristalliser confusément une matière blanche dont le point de fusion ne peut être porté au delà de 20°. Cette matière est une véritable combinaison d'oléine et de margarine, que la saponification transforme en un mélange d'acide oléique, d'acide margarique et de glycérine.

HUILE DE LIN.

Cette huile s'extrait des semences de lin commun, qui en fournissent un peu plus du cinquième de leur poids. Sa couleur est jaunâtre et son odeur faible. Sa densité est de 0,939 à + 12°. C'est une des huiles que le froid congèle le plus difficilement ; elle ne se solidifie qu'à 15 ou 20° au-dessous de 0°. Elle se dissout dans 40 parties d'alcool froid, 5 parties d'alcool bouillant et dans 1,6 partie d'éther.

L'huile de lin est une des huiles les plus siccatives. Cette propriété, si utile pour la fabrication des vernis gras et des couleurs à l'huile, devient beaucoup plus prononcée dans l'huile de lin qui a été soumise pendant quelques heures à l'ébullition avec de la litharge ou du bi-oxide de manganèse. La dessiccation de l'huile de lin est due à une absorption d'oxigène. Au bout de quelques années d'exposition à l'air, elle se résinifie complétement.

L'huile de lin lithargirée sert à préparer l'encre des imprimeurs, les vernis noirs sur cuir, les taffetas gommés, etc. On peut lui donner la consistance et, jusqu'à un certain point, l'élasticité du caoutchouc, et l'employer à préparer des sondes et plusieurs autres instruments de chirurgie.

L'huile de lin et les autres huiles siccatives ne donnent pas d'élaïdine avec l'acide hypo-azotique ; elles restent liquides en présence de cet acide. Ces mêmes huiles contiennent une proportion d'hydrogène beaucoup moins considérable que les huiles non siccatives. Les acides liquides retirés des huiles siccatives ne donnent pas d'acide élaïdique et contiennent moins d'hydrogène que les acides gras des huiles non siccatives (Boudet et Pelouze).

L'huile de lin fraîche, et pressée à froid, est facilement saponifiable ; elle produit avec la soude un savon jaune et mou. L'acide chlorhydrique sépare de la dissolution aqueuse de ce savon une huile liquide qui laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux d'acide margarique. M. Sacc a examiné l'acide gras liquide extrait de l'huile de lin ; il l'a trouvé différent de l'acide oléique et lui a donné le nom d'*acide linoléique*. L'acide linoléique a pour formule $C^{46}H^{38}O^{5},HO$.

Cet acide est jaune pâle, inodore, très fluide ; il absorbe l'oxigène de l'air avec une très grande rapidité, même lorsqu'il est uni aux bases et en particulier à l'oxide de plomb. Cette propriété semble indiquer que dans l'altération de l'huile de lin par les corps oxidants, l'oxigène agit principalement sur l'acide linoléique.

L'huile de lin, chauffée avec l'acide azotique étendu de 4 fois son poids d'eau, prend une belle couleur rouge et donne lieu à un dégagement de gaz sans odeur nitreuse. En prolongeant l'action de l'acide azotique sur

cette huile, les vapeurs nitreuses apparaissent en abondance, et il se forme dans le mélange une espèce de membrane visqueuse, élastique, présentant, quand on l'étire, l'éclat de la soie. Cette substance jaunit bientôt et se solidifie en se changeant en une résine d'un brun rouge qui est mêlée à de l'acide margarique. L'eau mère acide laisse déposer, par la concentration et le refroidissement, de l'acide oxalique et de l'acide subérique.

L'huile de lin donne, par l'action de l'acide azotique, les acides pimélique, subérique, succinique et tous les produits de l'oxidation de l'acide margarique.

Les expériences de M. Jonas sur la transformation des huiles siccatives, et en particulier de l'huile de lin, en une espèce de caoutchouc (*caoutchouc des huiles*), provoqueront sans doute quelques nouvelles applications de cette huile.

L'huile de lin exposée à une haute température forme une *glu* épaisse comme de la térébenthine. En faisant bouillir pendant plusieurs heures ce résidu avec de l'eau acidulée par l'acide azotique, on obtient une matière de consistance emplastique qui durcit par l'exposition à l'air. Cette matière s'amollit, sans toutefois se fondre, par la chaleur de l'eau bouillante et acquiert une grande élasticité; elle a beaucoup de ressemblance avec le caoutchouc ordinaire (gomme élastique). Elle se gonfle considérablement dans l'éther et se dissout dans l'essence de térébenthine et dans le sulfure de carbone : une dissolution de potasse concentrée la durcit; elle se dissout, au contraire, dans les liqueurs alcalines très étendues et reproduit par les acides un corps semblable au caoutchouc. Elle est très soluble dans une dissolution alcoolique de potasse caustique : les acides la précipitent de cette dissolution.

M. Jonas a proposé l'emploi de la dissolution éthérée du *caoutchouc des huiles* pour rendre les étoffes imperméables.

Les huiles fournissent une quantité d'autant plus grande de ce caoutchouc qu'elles sont plus siccatives; les huiles de noix et de lin en donnent huit ou dix fois autant que l'huile d'œillette.

HUILE DE BEN.

Cette huile donne, par la saponification, de l'acide stéarique, de l'acide margarique et deux nouveaux acides fixes que M. Walter a désignés sous les noms d'*acides benique* et *moringique*.

L'*acide benique* $C^{30}H^{29}O^{3},HO$ présente la plus grande analogie avec l'acide palmitique.

L'*acide moringique*, dont le nom est tiré de celui des semences de ben (*moringa aptera*), a pour formule $C^{30}H^{27}O^{3},HO$. Il est liquide, incolore ou jaunâtre, d'une saveur et d'une odeur peu sensibles. Il cristallise

quand on l'expose à la température de zéro, et se colore en rouge foncé par le contact de l'acide sulfurique.

D'après M. Voelcker, l'huile de ben qu'on trouve dans le commerce de la droguerie et qui est extraite des noix du *moringa oleifera*, donnerait, par la saponification, de l'acide margarique, de l'acide oléique et deux acides gras solides différents des acides bénique et moringique.

HUILE DE RICIN.

Cette huile, qui est très employée en médecine comme purgative, est extraite des semences du *ricinus communis;* elle est d'une consistance épaisse, d'une couleur jaunâtre, d'une saveur fade, qui devient âcre lorsque l'huile a ranci; elle se congèle à — 18°. Sa densité à + 12° est de 0,969. Elle se distingue des autres huiles par sa grande solubilité dans l'alcool.

L'action des alcalis caustiques sur l'huile de ricin donne naissance à de la glycérine et à trois acides gras, savoir : l'*acide margaritique*, l'*acide ricinique* et l'*acide oléoricinique* ou *élaïodique* (Bussy et Lecanu).

D'après M. Saalmuller, l'huile de ricin contient un acide solide, l'*acide ricinoléique* $C^{38}H^{35}O^{5},HO$ qui fond à 74° et se rapproche, par sa composition, de l'acide palmitique. La partie liquide contient un acide d'une densité de 0,94, solide à — 10°, huileux à la température ordinaire, jaunâtre, sans odeur, d'une saveur âcre et persistante.

M. Saalmuller a obtenu l'*éther ricinoléique* et plusieurs *ricinoléates*.

L'huile de ricin, soumise à la distillation, se décompose vers 270° et donne naissance à divers produits volatils parmi lesquels se trouvent les acides ricinique, élaïodique, œnanthylique, une petite quantité d'acroléine et une proportion considérable d'une substance particulière que M. Bussy a décrite sous le nom d'*œnanthol*.

L'œnanthol peut être séparé, par des distillations réitérées, des acides qui l'accompagnent, et purifié par une rectification sur du chlorure de calcium.

Ce corps a pour formule $C^{14}H^{14}O^{2}$; il est incolore, très fluide, d'une odeur aromatique pénétrante assez agréable; sa saveur est sucrée d'abord, puis âcre et pénétrante; il est à peine soluble dans l'eau, mais il se dissout en proportion considérable dans l'alcool et l'éther. Il bout entre 155 et 160°, en subissant toutefois une décomposition partielle, et forme avec l'eau un hydrate cristallisé $C^{14}H^{14}O^{2},HO$.

L'oxigène et l'air le transforment avec une extrême rapidité, même à la température ordinaire, en acide œnanthylique :

$$C^{14}H^{14}O^{2} + O^{2} = C^{14}H^{13}O^{3},HO.$$

Les divers agents d'oxidation opèrent facilement la transformation de l'œnanthol en acide œnanthylique. La potasse en fusion produit, avec

l'œnanthol, un dégagement d'hydrogène et de l'œnanthylate de potasse par $C^{14}H^{14}O^2 + KO,HO = KO,C^{14}H^{13}O^3 + H^2$.

L'œnanthol réduit, comme l'aldéhyde, les sels d'argent; les vases dans lesquels a lieu cette réaction se trouvent argentés.

L'œnanthol absorbe rapidement le chlore, produit de l'acide chlorhydrique et un corps analogue au chloral, qui a pour formule $C^{14}H^{11}Cl^3O^2$.

M. Bussy a reconnu que l'acide azotique étendu et froid transforme l'œnanthol en une substance isomérique, inodore, cristallisable et fusible à 12°, qu'il appelle *metœnanthol*.

D'après le même chimiste, l'œnanthol se formerait en petite quantité, lorsqu'on traite par l'acide azotique les acides stéarique et margarique; mais il serait alors mélangé à de l'acide œnanthylique résultant de l'oxidation de l'œnanthol.

M. Tilley a constaté qu'indépendamment des substances signalées par M. Bussy, l'acide azotique produisait avec l'œnanthol, de l'acide caproïque, de l'acide oxalique et du *nitracol*, matière huileuse découverte par M. Redtenbacher dans les produits de l'oxidation de l'acide choloïdique.

Lorsqu'on chauffe pendant vingt-quatre heures, en vase clos, à une température de 120°, l'œnanthol avec cinq ou six fois son poids de potasse concentrée, on en sépare une huile volatile que M. Tilley considère comme un *hydrure d'œnanthyle* $C^{14}H^{14}O$. Ce composé est facilement transformé en acide œnanthylique par l'acide azotique ou par la potasse en fusion.

M. Williamson a remarqué qu'il se formait en outre dans cette réaction de l'acide œnanthylique qui restait combiné à la potasse.

ACIDE ŒNANTHYLIQUE. $C^{14}H^{13}O^3,HO$.

L'huile de ricin, traitée par l'acide azotique, donne naissance à de l'acide subérique, à de l'acide oxalique et surtout à de l'acide œnanthylique. Pour obtenir ce dernier acide, on chauffe dans un appareil distillatoire en verre 1 partie d'huile de ricin avec 2 parties d'acide azotique étendu du double de son volume d'eau. Il se manifeste une vive réaction. Après plusieurs heures d'ébullition, on traite par l'eau les produits distillés qui contiennent de l'acide œnanthylique, de l'acide azotique, et de l'acide hypo-azotique. On voit nager à la surface de la liqueur une substance huileuse qu'on distille de nouveau avec de l'eau. On la dessèche en dernier lieu au moyen de l'acide phosphorique fondu. L'acide œnanthylique est alors pur et anhydre et se sépare facilement de l'acide phosphorique qui a servi à le dessécher.

L'acide œnanthylique est liquide, d'une odeur aromatique, agréable, d'une saveur sucrée et piquante. L'eau n'en dissout que des traces; il est soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide azotique. Soumis à l'action de la chaleur, il distille vers 148°, mais une partie s'altère constamment et donne des produits empyreumatiques.

L'acide œnanthylique ne se solidifie pas sous l'influence d'un abaissement de température de — 15 à — 20°. Il brûle avec une flamme claire et fuligineuse. Cet acide présente avec l'acide œnanthique une certaine analogie de composition et de propriétés. Il ne diffère de l'acide œnanthique que par 1 équivalent d'oxigène :

$C^{14}H^{13}O^{3},HO$. . . . . . . acide œnanthylique.
$C^{14}H^{13}O^{2},HO$. . . . . . . acide œnanthique.

Les *œnanthylates* ont pour formule générale $MO,C^{14}H^{13}O^{3}$. Le sel de potasse est incristallisable : sa dissolution concentrée produit une gelée épaisse et transparente.

Les œnanthylates de baryte et de strontiane se présentent en paillettes nacrées et brillantes.

L'œnanthylate de cuivre est soluble dans l'alcool, très peu soluble dans l'eau ; il cristallise en aiguilles d'un beau vert.

L'œnanthylate de plomb est aussi cristallisable. Le sel d'argent est blanc, insoluble, et on peut l'obtenir par double décomposition.

Éther œnanthylique. $C^{4}H^{5}O,C^{14}H^{13}O^{3}$. Le procédé général de préparation des éthers que nous avons indiqué, et qui consiste à diriger un courant de gaz chlorhydrique dans la dissolution alcoolique de l'acide que l'on veut éthérifier, est applicable à l'éther œnanthylique.

Cet éther est très mobile, plus léger que l'eau, d'une odeur agréable, qui diffère peu de celle de la nitrobenzine. Il est soluble dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther. Il cristallise confusément sous l'influence d'un froid de — 15 à — 20°.

L'éther œnanthylique se volatilise sans altération. On peut l'obtenir anhydre, en le distillant sur du chlorure de calcium, dans un courant d'acide carbonique.

PALMINE. — ACIDE PALMIQUE. $C^{34}H^{32}O^{5},HO$.

D'après M. F. Boudet, l'huile de ricin, traitée à froid par l'acide hypoazotique, l'acide azotique ou l'acide sulfureux, donne naissance à une matière neutre, la *palmine*.

La palmine, amenée à l'état de pureté par la pression et les dissolvants, est blanche, insipide, fusible à 43°, insoluble dans l'eau, soluble à 30° dans le double de son poids d'alcool, très soluble dans l'éther. La saponification peut changer la palmine en glycérine et en un acide particulier, l'*acide palmique*, qu'on obtient aussi en traitant à chaud l'huile de palme par l'acide azotique pur, ou par l'acide hypo-azotique.

L'acide palmique, purifié par des cristallisations successives dans l'alcool, fond à 44°. Il laisse après le refroidissement une masse de cristaux groupés en étoiles.

D'après M. Playfair, l'acide palmique a pour formule $C^{34}H^{32}O^5,HO$. L'*éther palmique* $C^4H^5O,C^{34}H^{32}O^5$ forme des cristaux fusibles à 16°,5, presque insolubles dans l'eau et très solubles dans l'alcool.

HUILE DE PALME.

Cette huile est retirée par expression des amandes du fruit d'une espèce de palmier qui croît principalement en Guinée et au Sénégal.

L'huile de palme fond à 29°; elle a une odeur agréable, une couleur jaune; on la décolore en la soumettant à l'action combinée de l'air, de l'eau et d'une température d'environ 100°.

L'huile de palme est principalement formée par une matière neutre, fusible à 50°, la *palmitine*, que les alcalis hydratés transforment en glycérine et en *acide palmitique*. Cette substance est mêlée dans l'huile de palme avec une matière colorante jaune et un ferment qui transforme peu à peu la palmitine en glycérine et en acide palmitique. L'huile de palme récente ne contient que de très faibles quantités d'acides gras libres, mais elle s'acidifie peu à peu et subit une véritable *saponification spontanée*. Son point de fusion s'élève alors, et elle peut contenir avec le temps jusqu'aux quatre cinquièmes de son poids d'acide libre (Boudet et Pelouze).

MM. Bernard et Barreswill ont constaté récemment un fait du même ordre et ont montré que le suc pancréatique déterminait en quelques heures la transformation des corps gras neutres en acides gras et en glycérine.

ACIDE PALMITIQUE. $C^{32}H^{31}O^3,HO$.

Cet acide a été découvert dans le savon d'huile de palme, dont il constitue la plus grande partie (Fremy). Il est identique avec l'acide éthalique, et très probablement aussi avec l'acide qui prend naissance quand on traite par la potasse fondue plusieurs corps gras, et particulièrement les acides oléique et élaïdique.

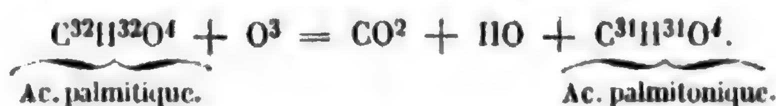
L'acide palmitique pur fond à 58°. La distillation l'altère légèrement; elle abaisse son point de fusion, mais on retrouve la plus grande partie de cet acide en le faisant cristalliser dans l'alcool. L'éther qu'il forme, lorsqu'on traite la dissolution alcoolique par le gaz acide chlorhydrique, a pour formule $C^4H^5O,C^{32}H^{31}O^3$.

L'acide palmitique cristallise dans l'alcool en paillettes brillantes qui ressemblent à l'acide margarique. Le chlore l'altère en produisant de l'acide chlorhydrique et divers acides gras chlorés.

D'après M. Schwartz, l'acide palmitique impur, tel qu'on l'obtient directement en décomposant le savon d'huile de palme par un acide, contient, indépendamment de l'acide palmitique et d'un acide liquide, un nouvel acide volatil, fusible à 51°, complétement inaltérable par l'acide

azotique, et qui a pour formule $C^{31}H^{30}O^{3},HO$. La composition de cet acide (*acide palmitonique*) a été confirmée par les analyses de plusieurs sels et de l'éther palmitonique.

M. Schwartz a signalé une transformation particulière de l'acide palmitique en acide palmitonique, qui a lieu lorsqu'on expose pendant longtemps au contact de l'air le premier de ces acides à une température de 250 à 300°. Un équivalent de carbone et 1 équivalent d'hydrogène sont enlevés à l'état d'acide carbonique et d'eau :



$$\underbrace{C^{32}H^{32}O^{4}}_{\text{Ac. palmitique.}} + O^{3} = CO^{2} + HO + \underbrace{C^{31}H^{31}O^{4}}_{\text{Ac. palmitonique.}}.$$

L'huile de palme est l'objet d'un commerce considérable, surtout en Angleterre, où l'on emploie annuellement une vingtaine de millions de kilogrammes de cette huile à la fabrication des savons et des bougies. Après l'avoir décolorée, on peut en séparer, par une pression convenablement ménagée, une huile liquide et une substance solide, fusible entre 45 et 49° (palmitine presque pure), avec laquelle on fait directement des bougies. L'huile fluide et l'huile dans son état naturel servent à fabriquer les savons.

BEURRE DE COCO.

On extrait cette huile de la noix de coco. C'est une des matières grasses naturelles les plus complexes. On en retire, par la saponification, de la glycérine et six acides différents, circonstance qui semble indiquer, dans le beurre de coco, l'existence de six principes immédiats neutres.

Le beurre de coco est blanc ou légèrement coloré en jaune ; il fond entre 15 et 20°. Il rancit facilement, et son odeur, d'abord très faible, devient désagréable et rappelle celle du fromage fort.

Les acides que l'on peut retirer du savon de beurre de coco, en le décomposant par un léger excès d'acide sulfurique, sont les suivants :

L'acide caproïque.	$C^{12}H^{12}O^{4}$.
— caprylique	$C^{16}H^{16}O^{4}$.
— caprique	$C^{20}H^{20}O^{4}$.
— laurostéarique	$C^{24}H^{24}O^{4}$.
— myristique	$C^{28}H^{28}O^{4}$.
— palmitique	$C^{32}H^{32}O^{4}$.

Les expériences de M. Saint-Evre, sur la présence de l'acide sébacique dans les produits de la distillation des acides du beurre de coco, semblent démontrer la présence de l'oléine dans le beurre de coco.

ACIDE LAURIQUE OU LAUROSTÉARIQUE. $C^{24}H^{23}O^{3},HO$.

La combinaison de cet acide avec la glycérine anhydre constitue la

partie la plus considérable du beurre de coco. Son nom est tiré de l'huile de laurier dans laquelle son existence a d'abord été signalée. M. Marston l'a trouvé dans les fèves pichurim.

L'acide laurostéarique est solide, cristallisable, d'une densité de 0,883 à 0°. Il entre en fusion vers 43°.

L'*éther laurostéarique* $C^4H^5O,C^{24}H^{23}O^3$ peut être obtenu en faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide laurostéarique. On ajoute de l'eau à la liqueur ; l'éther s'en sépare ; on le lave d'abord avec de l'eau légèrement alcaline, puis avec de l'eau pure, et on le dessèche sur du chlorure de calcium.

L'éther laurostéarique ressemble à une huile ; il a une saveur fade et une odeur de fruit. Sa densité est de 0,65 à + 20°. Il cristallise à — 10° et distillé sans altération vers 264°.

BEURRE OU HUILE DE MUSCADE.

Cette huile, qui ressemble à du suif, s'extrait par expression des noix de muscade. Elle est formée d'une matière solide, blanche, et d'une matière liquide, jaune, indéterminée : il contient une faible quantité d'une huile volatile qui lui communique l'odeur agréable de la muscade.

A l'aide de la compression dans du papier non collé et de dissolutions et cristallisations réitérées dans l'éther, on extrait de l'huile de muscade la *myristine*, matière solide, fusible à 31°, que les alcalis hydratés transforment en glycérine et en *acide myristique*.

ACIDE MYRISTIQUE. ($C^{28}H^{27}O^3,HO$).

Cet acide forme des cristaux blancs, soyeux, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans ce liquide bouillant, fusibles à + 43°. Ils ne peuvent être distillés sans éprouver une altération partielle.

Les *myristates* ont pour formule $MO,C^{28}H^{27}O^3$.

L'*éther myristique* $C^4H^5O,C^{28}H^{27}O^3$ est liquide, huileux, transparent, incolore ou légèrement jaunâtre, d'une densité de 0,864. Il est très soluble à chaud dans l'alcool et dans l'éther. On le prépare en faisant passer du gaz acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide myristique, et versant dans le mélange de l'eau qui en sépare l'éther myristique.

BEURRE DE CACAO.

Pour extraire le beurre de cacao des fèves de cacao, on les réduit dans un mortier légèrement chauffé en une pâte que l'on mêle avec une petite quantité d'eau et que l'on exprime dans une toile entre deux plaques métalliques préalablement chauffées dans l'eau bouillante.

Le beurre de cacao présente une saveur et une odeur agréables; il est blanc, demi-transparent, insoluble dans l'eau, soluble, surtout à chaud, dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine. Après avoir cristallisé un grand nombre de fois dans l'éther, il fond à 29°. Sa densité est de 0,91.

La partie solide du beurre de cacao, séparée de la partie liquide qui paraît être de l'oléine, paraît être une combinaison définie d'oléine et de stéarine (Boudet et Pelouze).

ACIDE ANAMIRTIQUE. $C^{35}H^{34}O^3,HO$.

La coque du Levant contient une matière grasse particulière, fusible à 36°, qui se dépose de sa dissolution dans l'éther bouillant en groupes cristallins dentritiques. Cette matière, désignée sous le nom d'*anamirtine*, donne, sous l'influence prolongée des alcalis hydratés, de la glycérine et de l'*acide anamirtique*. L'anamirtine est mêlée, dans l'huile de coque du Levant, à une huile liquide qui paraît contenir de l'oléine, car elle fournit de l'acide sébacique et de l'acroléine par la distillation.

L'acide anamirtique cristallise en aiguilles fines, d'un éclat nacré, fusibles à 68°. Sa dissolution alcoolique, traitée par l'acide chlorhydrique, produit un éther solide, fusible à 32°, d'une saveur butyreuse.

L'*éther anamirtique* $C^4H^5O,C^{35}H^{34}O^3$ est volatil, mais cependant il se décompose en partie par la distillation.

ACIDE ŒNANTHIQUE. $C^{14}H^{13}O^2,HO$.

L'acide œnanthique libre ou combiné avec l'éther (*éther œnanthique*) a été trouvé dans le vin (MM. Liebig et Pelouze). M. Balard a signalé l'existence de l'éther œnanthique dans l'eau-de-vie de marc où il se trouve mêlé avec de l'alcool amylique.

On peut facilement obtenir l'acide œnanthique en traitant l'éther œnanthique par une dissolution chaude et concentrée de potasse ou de soude caustique. Il se dégage de l'alcool et il reste un savon qu'on décompose par l'acide sulfurique étendu d'eau. L'acide œnanthique se sépare immédiatement et vient former, à la surface de la liqueur, une couche huileuse qu'on décante et qu'on lave à l'eau chaude. L'acide est ensuite desséché sur du chlorure de calcium ou dans le vide.

L'acide œnanthique est incolore, sans saveur ni odeur bien sensibles; sa consistance est butyreuse, sa fusibilité très grande; il rougit le tournesol, et se dissout en proportion considérable dans l'alcool, dans l'éther et dans les alcalis caustiques et carbonatés.

Son point d'ébullition s'élève peu à peu de 260° à 295°. Les premiers produits de la distillation sont de l'eau et de l'acide hydraté. L'acide qui distille ensuite est anhydre et a pour formule $C^{14}H^{13}O^2$.

L'acide œnanthique anhydre a un point d'ébullition et un point de fusion plus élevés que l'acide monohydraté. Il se combine directement avec l'eau et reproduit l'acide ordinaire.

ÉTHER ŒNANTHIQUE. $C^4H^5O,C^{14}H^{13}O^2$.

Cet éther existe dans tous les vins et leur communique l'odeur particulière qui les caractérise.

Lorsqu'on soumet à la distillation de grandes quantités de vin ou de lie de vin, on obtient à la fin de l'opération une substance huileuse qui est un mélange d'acide et d'éther œnanthique. L'éther brut, soumis à une distillation ménagée, laisse distiller l'éther œnanthique presque pur, si l'on a soin de ne recueillir que le premier quart du produit. On peut obtenir plus facilement l'éther pur, en agitant l'éther brut avec une dissolution chaude de carbonate de soude qui dissout l'acide libre sans altérer l'éther. Le mélange, devenu laiteux, doit être soumis pendant quelques instants à l'ébullition : l'éther s'en sépare et forme à la surface du liquide aqueux une couche que l'on peut enlever facilement. En faisant subir à l'éther un second traitement semblable au premier et l'agitant ensuite avec du chlorure de calcium, on l'obtient tout à fait pur.

L'éther œnanthique est liquide, très fluide, d'une saveur âcre et désagréable, d'une odeur de vin excessivement forte et qui est presque enivrante. Il est très soluble dans l'alcool et les éthers. Sa densité est de 0,862 ; il bout à 230° ; sa vapeur, qui est très inflammable, a une densité de 10,477. Un volume de cet éther est formé d'un demi-volume d'acide œnanthique et d'un demi-volume d'éther.

L'éther œnanthique est décomposé par les alcalis hydratés avec beaucoup plus de facilité que les autres éthers gras. Il n'est altéré ni par les carbonates alcalins ni par l'ammoniaque.

Pour reproduire l'éther œnanthique, on chauffe à 150°, un mélange de 5 parties de sulfovinate de potasse et de 1 partie d'acide œnanthique hydraté. Il se forme à la surface du mélange un liquide huileux composé d'éther et d'acide œnanthique; on sépare ce dernier acide par une dissolution chaude de carbonate alcalin.

L'*éther œnanthique de l'esprit de bois* $C^2H^3O,C^{14}H^{13}O^2$ peut être préparé comme l'a indiqué M. Cahours, en soumettant à l'action de la chaleur un mélange d'esprit de bois, d'acide sulfurique concentré et d'acide œnanthique.

L'éther œnanthique n'existe pas dans le jus de raisin ; on doit donc le considérer comme un produit de fermentation. L'odeur des vins vieux, beaucoup plus forte que celle des vins nouveaux, semble indiquer que l'éther œnanthique continue à se former pendant le travail qui suit la fermentation.

MATIÈRES GRASSES EXTRAITES DE L'ORGANISATION ANIMALE.

GRAISSE HUMAINE.

La graisse humaine ne donne, par la saponification, que de l'acide oléique et de l'acide margarique : on la considère donc comme un mélange d'oléine et de margarine.

L'oléine qu'on trouve dans la graisse humaine appartient à la série des oléines non siccatives, car l'acide hypo-azotique la transforme en élaïdine.

SUIF.

On désigne sous le nom de *suif* les différentes graisses des herbivores. Les masses de graisses extraites par les bouchers portent le nom de *suif en branche ;* elles contiennent du suif proprement dit, et, de plus, des membranes animales qu'on enlève en faisant fondre le suif.

Deux procédés différents sont suivis pour la fonte du suif : le premier, qui est le *procédé des cretons*, consiste à faire chauffer simplement le suif en branche ; dans ce cas, les membranes animales se crispent et laissent suinter les corps gras. Les résidus égouttés se nomment *pains de cretons*.

Le second procédé pour la fonte du suif a été décrit par M. d'Arcet et porte le nom de *procédé à l'acide*. Le suif en branche est traité par de l'acide sulfurique qui dissout ou désagrége les membranes. Le suif que l'on obtient ainsi est de belle qualité, mais il présente en été un inconvénient assez grave : l'acide sulfurique paraît avoir déterminé la séparation de l'oléine du suif ; car le suif préparé à l'acide est grenu et laisse facilement suinter l'oléine.

On doit considérer le suif comme un mélange de différents corps gras qui sont : la stéarine, la margarine, l'oléine, et de plus, une substance neutre, très abondante dans le suif de bouc, que M. Chevreul a nommée *hircine*.

Le suif donne, par la saponification, les acides oléique, stéarique, margarique et hircique. La proportion de ce dernier acide est extrêmement faible. Comme les acides solides sont prédominants dans les produits de la saponification du suif, ce dernier corps gras est presque toujours employé dans la fabrication des bougies stéariques.

Le suif forme des savons de bonne qualité, mais qui ont l'inconvénient de présenter toujours une odeur désagréable.

BEURRE.

La composition du beurre paraît être très complexe. M. Chevreul a démontré que ce corps contient cinq substances neutres, qui sont l'*oléine*, la *margarine*, la *butyrine*, la *caprine* et la *caproïne*.

Ces corps gras, traités par les alcalis, se saponifient et se transforment en acides oléique, margarique, butyrique, caprique et caproïque.

Les acides caprique, caproïque et butyrique sont volatils et peuvent être séparés des acides oléique et margarique par la distillation. En profitant des différences de solubilité des sels de baryte formés par les acides volatils du beurre, M. Chevreul est parvenu à séparer ces différents acides les uns des autres.

D'après M. Broméis, le beurre lavé à l'eau chaude, refroidi et comprimé, donne, par des cristallisations successives dans un mélange d'alcool et d'éther, une matière fusible à 48°, qui présente les caractères de la margarine. Le corps gras liquide retiré du beurre par la compression est presque entièrement formé d'une substance différente de l'oléine et que la saponification transforme en glycérine et en un nouvel acide, l'*acide oléobutyrique*, ayant pour formule $C^{34}H^{30}O^{4},HO$.

L'acide oléobutyrique présente quelque analogie avec l'acide oléique, mais il s'en distingue en ce que les produits de sa distillation ne contiennent pas d'acide sébacique.

La proportion relative des principes immédiats du beurre varie sans doute dans quelques circonstances : M. Broméis assigne au beurre frais la composition suivante :

Margarine	68
Butyroléine	30
Butyrine, caprine et caproïne	2
	100

Le beurre est une des matières grasses les plus riches en margarine, mais il ne paraît pas contenir de stéarine. Les beurres rances servent quelquefois à la fabrication des bougies.

D'après M. Lerch, le savon de beurre, distillé avec un excès d'acide chlorhydrique ou sulfurique faible, fournit jusqu'à cinq acides volatils, qui sont les acides butyrique, caproïque, caprique, caprylique et vaccinique. Ce dernier acide paraît remplacer, dans quelques circonstances, les acides butyrique et caproïque.

ACIDE CAPROIQUE. $C^{12}H^{11}O^{3},HO$.

L'acide caproïque a été découvert en 1818, par M. Chevreul, parmi les produits de la saponification du beurre. Il est fluide, très inflammable, d'une densité de 0,922 à + 26°. Son odeur rappelle celle de l'acide acétique faible et de la sueur. Il a une saveur acide piquante et un arrière-goût douceâtre très prononcé. Les parties de la langue sur lesquelles on l'applique, blanchissent. L'eau à + 70° dissout la soixante-seizième partie de son poids d'acide caproïque. Il est soluble en toutes proportions dans

l'alcool et l'éther. Il bout vers 200° et distille sans subir d'altération. Les acides sulfurique et azotique ne le décomposent pas. La plupart des caproates peuvent cristalliser.

Les caproates de baryte et de strontiane sont solubles dans huit ou neuf fois leur poids d'eau froide; le sel de chaux en exige environ 50 parties. Le caproate d'argent est insoluble.

L'*éther caproïque* $C^4H^5O,C^{12}H^{11}O^3$ et le *caproate de méthylène* $C^2H^3O,C^{12}H^{11}O^3$ sont liquides et volatils; ils ont été découverts et examinés par M. Lerch.

Les acides volatils de la saponification du beurre de coco, ceux provenant de la distillation ou de l'oxidation de l'acide oléique, contiennent de l'acide caproïque.

ACIDE CAPRIQUE. $C^{20}H^{19}O^3,HO$.

Cet acide diffère de l'acide caproïque en ce qu'il est solide jusqu'à 118°. Il cristallise en aiguilles incolores, d'une légère odeur de bouc, d'une saveur acide et brûlante. Il est presque insoluble dans l'eau et soluble en toutes proportions dans l'alcool. Son point d'ébullition est plus élevé que celui des autres acides volatils du beurre. On ne peut distiller l'acide caprique sans qu'il subisse une décomposition partielle.

Le caprate de baryte exige 200 parties d'eau froide pour se dissoudre. Cette dissolution se décompose spontanément à la longue, laisse déposer du carbonate de baryte coloré en jaune par une matière organique et répand une odeur de fromage de Roquefort qui se dissipe par l'ébullition du liquide.

Le caprate de strontiane présente la même solubilité que le sel de baryte.

L'acide caprique a été signalé par M. Redtenbacher dans les produits volatils provenant de l'oxidation de l'acide oléique par l'acide azotique. L'eau distillée sur du fromage de Limbourg contient aussi une petite quantité d'acide caprique mêlé d'acides butyrique, caproïque, caprylique et valérianique.

ACIDE CAPRYLIQUE. $C^{16}H^{15}O^3,HO$.

L'acide caprylique est solide au-dessous de + 12°; il entre en fusion vers 14 ou 15° et bout à 236°, en subissant une légère altération. Son odeur rappelle celle de l'acide sébacique : il exige environ 400 parties d'eau bouillante pour se dissoudre; il est très soluble dans l'alcool et l'éther.

Le caprylate de baryte est plus soluble que le caproate de la même base, ce qui permet de séparer ces deux sels. Il est anhydre et a pour formule $BaO,C^{16}H^{15}O^3$.

L'*éther caprylique* $C^4H^5O,C^{16}H^{15}O^3$ et le *caprylate de méthylène* C^2H^3O,

$C^{16}H^{15}O^3$ peuvent être préparés en chauffant un mélange d'acide sulfurique et d'acide caprylique avec l'alcool ou l'esprit de bois.

L'acide caprylique se rencontre parmi les acides provenant de la saponification de l'huile de coco et avec ceux qui résultent de la distillation ou de l'oxidation de l'acide oléique.

CAPRYLONE. $C^{30}H^{30}O^2$.

La caprylone s'obtient, suivant M. Guckelberger, en distillant le caprylate de chaux avec un excès de base. Cette substance fond à 40°, se volatilise à 178° et distille sans décomposition; elle est plus légère que l'eau; insoluble dans ce liquide, plus soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool et dans l'esprit de bois à chaud.

ACIDE VACCINIQUE. $C^{20}H^{19}O^5,HO$.

Cet acide est peu connu. Le vaccinate de baryte cristallise en prismes hydratés, d'une odeur de beurre rance : sa dissolution, évaporée lentement au contact de l'air, se détruit et laisse déposer un mélange de caproate et de butyrate de baryte. Cette altération, qui constitue la propriété la plus caractéristique de l'acide vaccinique, est la conséquence de son oxidation à l'air, comme l'indique la formule suivante :

$$\underbrace{C^{20}H^{20}O^6}_{\text{Ac. vaccinique.}} + O^2 = \underbrace{C^{12}H^{12}O^4}_{\text{Acide caproïque,}} + \underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Acide butyrique.}}$$

ACIDE BUTYRIQUE. $C^8H^7O^3,HO$.

L'acide butyrique a été découvert, en 1814, par M. Chevreul, parmi les produits de la saponification du beurre. MM. Gélis et Pelouze ont produit artificiellement cet acide en soumettant à l'action prolongée des ferments, et particulièrement du caséum, un mélange de sucre de canne ou de glucose, d'eau et de carbonate de chaux (craie). La matière sucrée, après s'être d'abord transformée en acide lactique, dégage de l'hydrogène et de l'acide carbonique, et produit une quantité considérable d'acide butyrique qui reste uni à la chaux.

Toutes les matières neutres qui fournissent de l'acide lactique peuvent être employées pour préparer l'acide butyrique : on en obtient avec le sucre incristallisable, le sucre de raisin, le sucre cristallisable, la dextrine, la lactine, l'amidon et la gomme arabique. On peut employer indistinctement comme ferments le caséum et les diverses espèces de fromages du commerce, le gluten, la fibrine (la viande), etc. Plusieurs plantes qui renferment un ferment azoté et une matière gommeuse ou sucrée, mises en contact avec de l'eau et de la craie, donnent lieu à la formation d'une quantité plus ou moins considérable d'acide butyrique. La

racine de guimauve, l'oignon de lis, les semences de coing, peuvent être employés à préparer l'acide butyrique. Les blés avariés, dans lesquels il s'est établi une longue fermentation, produisent, ainsi que l'a indiqué M. Lucien Bonaparte, de l'acide butyrique mêlé à de l'acide valérianique. L'eau qui a été distillée sur du fromage de Limbourg, contient un mélange d'acides butyrique, valérianique, caprique, caprylique et caproïque.

La fermentation spontanée du tartre brut donne aussi naissance à un mélange d'acides butyrique et acétique, ou, selon M. Nicklès, à un acide particulier dont la composition $C^{12}H^{12}O^{8}$ correspond à des équivalents égaux d'acides butyrique et acétique, et qui est identique avec l'acide métacétique.

Propriétés de l'acide butyrique. L'acide butyrique est incolore, d'une transparence parfaite, d'une odeur qui rappelle à la fois celle de l'acide acétique et du beurre fort. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'esprit de bois. Si l'on ajoute à sa solution aqueuse du chlorure de calcium, ou de l'acide chlorhydrique, l'acide butyrique s'en sépare et monte aussitôt à la surface du liquide.

L'acide butyrique a une saveur acide et brûlante; il attaque et désorganise la peau comme les acides les plus énergiques. Un froid de — 20° ne le congèle pas; il entre en ébullition vers 164°. Sa densité de vapeur est de 3,09; la formule $C^{8}H^{7}O^{3},HO$ correspond à 4 volumes de vapeur d'acide butyrique. M. Cahours a remarqué que la densité de vapeur de l'acide butyrique monohydraté, qui est de 3,68 à 177°, diminue comme celle de l'acide acétique, avec l'élévation de température jusqu'à 260°, et qu'à partir de ce terme jusqu'à 330°, elle reste stationnaire.

La densité de l'acide butyrique concentré est de 0,963 à + 15°. Les mélanges d'eau et d'acide butyrique présentent, relativement à leur densité, des phénomènes du même ordre que ceux qui ont été observés avec l'acide acétique. La densité n'augmente pas en proportion de l'eau, et un mélange de 3 équivalents d'eau et de 1 équivalent d'acide butyrique présente sensiblement la même densité que celle de l'acide monohydraté.

M. Barreswil a reconnu que l'acide butyrique concentré dissout certains corps gras neutres, tels que le suif, l'axonge et les huiles fixes.

Le chlore agit facilement sur l'acide butyrique, est absorbé en grande quantité par cet acide, et produit, indépendamment de l'acide chlorhydrique, plusieurs acides butyriques chlorés.

Le premier de ces acides est liquide et incolore, d'une odeur désagréable, analogue à celle de l'acide butyrique. Il a pour formule $C^{8}H^{5}Cl^{2}O^{3},HO$. Sous la double influence d'un excès de chlore et de la radiation solaire, il donne naissance à un acide plus riche en chlore, qui a pour composition $C^{8}H^{3}Cl^{4}O^{3},HO$, et cristallise en prismes à base rhomboïdale, fusibles à 140°.

La plupart des *butyrates* peuvent cristalliser. Lorsqu'on les met à la surface de l'eau, ils manifestent un mouvement giratoire très prononcé.

Le *butyrate de chaux* est beaucoup plus soluble à froid qu'à une température élevée; il se précipite presque entièrement lorsqu'on soumet à l'ébullition sa dissolution aqueuse.

Le *butyrate de baryte* cristallise en longs prismes aplatis et transparents, très fusibles, contenant 4 équivalents d'eau.

Les *butyrates de potasse et d'ammoniaque* sont déliquescents; celui d'*argent* est à peine soluble et peut être obtenu par double décomposition.

Le *butyrate de plomb*, qu'on obtient en versant de l'acide butyrique dans une solution d'acétate de plomb, se précipite sous la forme d'un liquide incolore, d'une grande densité. Il paraît conserver indéfiniment l'état liquide.

Le *butyrate de cuivre* présente l'aspect de l'acétate neutre; il est peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool, d'où il cristallise en gros prismes obliques à base rhomboïdale. Ce sel résiste jusqu'à 140 ou 145°; à 150°, il se décompose en acide butyrique très pur et monohydraté qui distille accompagné d'une certaine quantité de gaz, et en un résidu de cuivre métallique mêlé de charbon. 100 parties de butyrate de cuivre anhydre ($CuO,C^8H^7O^3$) donnent 60 parties d'acide butyrique monohydraté (M. Chancel).

Préparation de l'acide butyrique. On dissout dans l'eau 1 kil. de sucre d'amidon de manière à obtenir une liqueur marquant 8 à 10° à l'aréomètre de Baumé; on y ajoute environ 500 gram. de craie et une quantité de fromage blanc ou de gluten représentant à l'état sec à peu près les 8 à 10 centièmes du poids du sucre. Le mélange est introduit dans un flacon et abandonné à lui-même dans un lieu chaud (la température étant de 20 à 40°). La liqueur ne tarde pas à perdre sa limpidité et à devenir visqueuse; elle acquiert une odeur de lait aigri. Il s'en dégage des gaz presque entièrement formés d'acide carbonique; des cristaux se forment peu à peu et nagent dans le liquide, et leur volume venant à augmenter, tout le mélange se prend en masse. Dans cette première phase de l'opération, dont la durée peut varier beaucoup, mais qui est généralement terminée au bout d'un mois, le produit dont la formation est la plus abondante est l'acide lactique: la masse cristalline dont il vient d'être question est due presque uniquement à du lactate de chaux; aussi peut-on se servir de ce procédé pour préparer de grandes quantités d'acide lactique.

Dans la seconde période de la fermentation, le mélange reprend de la fluidité; l'acide lactique se change en acide butyrique, en laissant dégager de l'acide carbonique et de l'hydrogène. Après un mois environ, tout dégagement de gaz cesse, et la dissolution ne contient plus pour ainsi dire que du butyrate de chaux. Une partie de ce sel trouble la transpa-

rence de la liqueur ou se dépose. A peine peut-on constater dans le mélange la présence d'une petite quantité d'acide acétique.

Pour extraire du butyrate de chaux l'acide butyrique monohydraté et pur, on décompose ce sel par l'acide chlorhydrique. Dans ce but, on délaie 1 kilogr. de butyrate de chaux dans 3 ou 4 kilogr. d'eau à laquelle on ajoute 300 à 400 gram. d'acide chlorhydrique du commerce. On introduit ce mélange dans un appareil distillatoire, et on le soumet à l'ébullition que l'on maintient jusqu'à ce qu'on ait obtenu environ 1 kilogr. de liquide distillé : ce liquide est un mélange d'eau, d'acides butyrique et chlorhydrique, et d'une petite quantité d'acide acétique. On le met en contact avec du chlorure de calcium qui détermine la formation de deux liquides de densité différente. Celui qui se maintient à la partie supérieure est de l'acide butyrique; on l'enlève avec une pipette ou bien on le décante : il est ensuite soumis à la distillation dans une cornue tubulée munie d'un thermomètre. Les premières parties qui passent à la distillation sont plus ou moins aqueuses; on s'en sert pour préparer des butyrates; on peut aussi les concentrer par une seconde distillation. Le point d'ébullition, d'abord peu élevé, monte assez rapidement vers 164°, où il se maintient stationnaire. C'est un indice que l'acide qui distille est désormais concentré. On le recueille à part en poussant la distillation jusqu'à ce que la cornue ne contienne plus qu'une petite quantité d'acide mêlée d'un peu de matière colorante, de chlorure de calcium et de butyrate de chaux. L'acide, maintenu pendant quelques instants en ébullition, est ainsi débarrassé de quelques traces d'acide chlorhydrique; on le distille alors de nouveau et on l'obtient parfaitement pur.

ÉTHER BUTYRIQUE. $C^4H^5O,C^8H^7O^3$.

Parmi les propriétés les plus remarquables de l'acide butyrique, on peut surtout citer la facilité et la rapidité avec lesquelles cet acide produit de l'éther par son contact avec l'alcool et l'acide sulfurique. Lorsqu'on mêle, par exemple, 100 gram. d'acide butyrique avec 100 gram. d'alcool et 50 gram. d'acide sulfurique concentré, le mélange s'échauffe et se sépare immédiatement en deux liquides d'inégale densité. Le plus léger est composé presque uniquement d'éther butyrique dont le poids est à peu près égal à celui de l'acide butyrique employé.

La présence d'une proportion d'eau, même considérable, n'apporte aucun obstacle à l'éthérification de l'acide butyrique, et l'acide sulfurique étendu de plus de son poids d'eau détermine, aussi bien que le même acide concentré, la production de l'éther butyrique dans un mélange d'alcool et d'acide butyrique.

L'intervention de l'acide sulfurique n'est pas indispensable à la formation de l'éther butyrique. Ce composé prend directement naissance par

l'action de l'acide butyrique sur l'alcool, sous la seule influence de la chaleur.

Pour purifier l'éther butyrique, il suffit de le laver avec de l'eau et de le distiller sur du chlorure de calcium.

L'éther butyrique est liquide, incolore, mobile, très inflammable, peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool et l'esprit de bois. Il bout vers 110°. Son odeur se rapproche de celle de l'ananas. Sa densité de vapeur est de 4,04. La formule $C^4H^5O,C^8H^7O^3$ représente 4 volumes de vapeur d'éther butyrique.

BUTYRATE DE MÉTHYLÈNE. $C^2H^3O,C^8H^7O^3$.

L'éther butyrique de l'esprit de bois se prépare avec la même facilité que celui de l'alcool. Il a pour formule $C^2H^3O,C^8H^7O^3$. Cet éther est liquide, incolore, inflammable, d'une odeur éthérée particulière; il bout à 102°. Sa densité de vapeur est de 3,52. La formule $C^2H^3O,C^8H^7O^3$ représente 4 volumes de vapeur de butyrate de méthylène.

BUTYRINE.

La facilité avec laquelle l'acide butyrique éthérifie l'alcool et l'esprit de bois, sous l'influence de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, permettait de croire que cet acide produirait des phénomènes analogues avec la glycérine. En effet, lorsqu'après avoir fait passer un courant de gaz acide chlorhydrique dans un mélange de glycérine et d'acide butyrique, on mêle le liquide qui en résulte avec de l'eau; celle-ci en sépare une matière grasse, à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool, que les alcalis hydratés transforment lentement en acide butyrique et en glycérine. Cette matière paraît identique avec celle que M. Chevreul a découverte dans le beurre et à laquelle il a donné le nom de *butyrine*. Toutefois elle retient avec opiniâtreté une petite quantité de l'acide chlorhydrique ou sulfurique qui a servi à sa préparation (Gelis et Pelouze).

L'acide butyrique forme ainsi avec la glycérine les 7 ou 8 dixièmes de son poids de matière grasse.

BUTYRAMIDE. $C^8H^9AzO^2$.

L'éther butyrique mêlé à l'ammoniaque liquide s'y dissout peu à peu par l'agitation : le mélange, réduit par l'évaporation au tiers de son volume primitif, donne par le refroidissement de larges lames incolores et transparentes de butyramide $C^8H^9AzO^2$. Cette substance ne diffère du butyrate d'ammoniaque $AzH^3,HO,C^8H^7O^3$, que par les éléments de 2 équivalents d'eau. Elle se comporte comme une amide. Les alcalis et les acides hy-

dratés la transforment facilement en acide butyrique et en ammoniaque. Elle a été découverte et étudiée par M. Chancel.

BUTYRONITRILE. C^8H^7Az.

Cette substance, qu'on appelle aussi *cyanhydrate de métacétène*, est un liquide huileux, d'une odeur agréable, aromatique, rappelant un peu celle de l'essence d'amandes amères. Sa densité est de 0,795. Il bout à 110°,5.

On l'obtient : 1° en distillant de la butyramide ou du butyrate d'ammoniaque avec de l'acide phosphorique anhydre ; 2° en faisant passer du butyrate d'ammoniaque sur de la chaux ou de la baryte à une température rouge ; 3° en traitant la butyramide par le perchlorure de phosphore.

BUTYRONE. $C^{14}H^{14}O^2$.

Le butyrate de chaux se décompose par la chaleur en acide carbonique qui reste uni à la chaux et en *butyrone* $C^{14}H^{14}O^2$. Cette substance est liquide, incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, d'une odeur pénétrante, d'une densité de 0,83. Elle entre en ébullition vers 144°. Sa densité de vapeur est de 3,99. La formule $C^{14}H^{14}O^2$ correspond à 4 volumes de vapeur de butyrone. La butyrone est à l'acide butyrique ce qu'est l'acétone à l'acide acétique.

BUTYRAL OU BUTYRALDÉHYDE. $C^8H^8O^2$.

Le *butyral* ou *aldéhyde butyrique* est un liquide volatil, d'une odeur vive et pénétrante, particulièrement caractérisé par la propriété de se transformer en acide butyrique sous l'influence de l'air et des corps oxidants, tels que l'acide chromique et l'oxide d'argent. Il a pour composition $C^8H^8O^2$. En se combinant à 2 équivalents d'oxigène, le butyral produit 1 équivalent d'acide butyrique monohydraté, comme l'indique l'équation :

$$C^8H^8O^2 + 2O = C^8H^7O^3,HO.$$

D'après M. Chancel, à qui l'on doit la découverte du butyral, l'acide sulfurique se comporte comme un corps oxidant relativement à cette substance, et forme avec elle de l'acide butyrique :

$$C^8H^8O^2 + 2SO^3 = C^8H^7O^3,HO + 2SO^2.$$

Le butyral se produit en petite quantité dans la distillation sèche des butyrates.

Le butyral donne avec le perchlorure de phosphore une substance particulière que M. Chancel a nommée *butyrène chloré*, et qui a pour formule : $C^8H^7Cl = 4$ volumes.

Action du chlore sur le butyral.

Le chlore enlève successivement au butyral 1, 2, 4 équivalents d'hydrogène et donne :

1° Le *butyral monochloré* $C^8H^7ClO^2$, composé liquide, incolore, plus dense que l'eau, d'une odeur pénétrante, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il bout à 141° et distille sans altération.

2° Le *butyral bichloré* $C^8H^6Cl^2O^2$, composé huileux, bouillant vers 200°.

3° Le *butyral quadrichloré* $C^8H^4Cl^4O^2$, liquide, visqueux, très dense, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

ACIDE BUTYRONITRIQUE OU NITROMÉTACÉTIQUE. $C^6H^4(AzO^4)O^3,HO$.

Le butyral et la butyrone, traités par l'acide azotique, donnent un acide azoté dont les sels sont fulminants. Cet acide a été découvert par M. Chancel, qui lui a donné le nom d'*acide butyronitrique*. Les analyses de cet acide, faites par MM. Laurent et Chancel, lui assignent pour composition la formule $C^6H^4(AzO^4)O^3,HO$, qui l'a fait considérer par ces chimistes comme de l'*acide nitrométacétique*.

L'acide nitrométacétique est liquide, d'un jaune foncé, d'une saveur sucrée, d'une odeur aromatique. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool en toutes proportions.

Les *nitrométacétates* sont cristallisables. Celui d'argent $AgO,C^6H^4(AzO^4)O^3,HO$ cristallise en tables rhomboïdales.

Le *nitrométacétate de potasse* $KO,C^6H^4(AzO^4)O^3,HO$ ne perd son eau de cristallisation qu'à 140°, et détone vers 140°. Il est isomorphe avec le nitrométacétate d'ammoniaque.

En terminant l'histoire des acides volatils du beurre, nous ferons remarquer que leur composition présente, avec celle des autres acides gras, un rapprochement curieux. Cette composition est telle qu'on peut toujours la représenter par de l'oxigène et un carbure d'hydrogène isomérique avec le gaz oléfiant. L'oxigène qui entre dans 1 équivalent d'acide gras est presque toujours représenté par 4 équivalents. Quant au carbure d'hydrogène, celui dont l'équivalent est le plus léger, a pour formule C^8H^8; il fait partie de l'acide butyrique; le plus dense $C^{60}H^{60}$ se trouve dans l'acide mélissique. L'acide acétique $C^4H^4 + O^4$ et l'acide formique $C^2H^2 + O^4$, qui prennent naissance en même temps que plusieurs autres acides dans certaines réactions des acides gras, pourraient jusqu'à un certain point leur être assimilés, et ils formeraient ainsi la fin d'une série dont le terme le plus élevé serait l'acide mélissique.

Le tableau suivant, qui présente la composition des principaux acides gras, met en évidence le rapprochement dont il vient d'être question :

Acide mélissique	$C^{60}H^{60} + O^4$.
Acide margarique	$C^{34}H^{34} + O^4$.
Acide éthalique.	$C^{32}H^{32} + O^4$.
Acide myristique	$C^{28}H^{28} + O^4$.
Acide laurique	$C^{24}H^{24} + O^4$.
Acide caprique	$C^{20}H^{20} + O^4$.
Acide caprylique	$C^{16}H^{16} + O^4$.
Acide œnanthylique	$C^{14}H^{14} + O^4$.
Acide caproïque.	$C^{12}H^{12} + O^4$.
Acide valérianique	$C^{10}H^{10} + O^4$.
Acide butyrique	$C^8H^8 + O^4$.
Acide acétique	$C^4H^4 + O^4$.
Acide formique	$C^2H^2 + O^4$.

BLANC DE BALEINE.

La matière grasse qui se trouve dans le tissu cellulaire interposé entre les membranes du cerveau de diverses espèces de cachalots est formée d'une huile et d'une substance solide qui porte le nom de *cétine* ou de *sperma-ceti*. La substance huileuse présente le plus grand rapport avec les huiles végétales ; elle est formée de margarine et d'oléine ; elle contient en outre une substance neutre que M. Chevreul a nommée *phocénine*, et qui par la saponification se transforme en glycérine et en acide phocénique. L'acide phocénique a pour formule $C^{10}H^7O^3,HO$. Il ressemble aux acides du beurre.

CÉTINE. $C^{64}H^{64}O^4$.

Cette substance fond à 49°, et donne par le refroidissement une masse transparente qui sert à fabriquer les bougies diaphanes.

La cétine présente toutes les propriétés générales des corps gras : elle peut cristalliser, soit par fusion, soit dans l'alcool ou l'éther, en belles lames brillantes, insolubles dans l'eau.

La cétine, soumise à l'influence des alcalis, se transforme en un acide gras, l'*acide éthalique*, et en un nouvel alcool découvert par M. Chevreul, et qu'il a nommé *éthal :*

$$C^{64}H^{64}O^4 + KO,HO = \underbrace{KO,C^{32}H^{31}O^3}_{\text{Ethalate de potasse.}} + \underbrace{C^{32}H^{33}O,HO}_{\text{Ethal.}}$$

L'acide éthalique paraît identique avec l'acide que nous avons étudié précédemment sous le nom d'acide palmitique, et qui a été obtenu en saponifiant l'huile de palme (Fremy).

ÉTHAL. $C^{32}H^{33}O,HO$.

L'éthal se prépare en saponifiant la cétine par la chaux. On traite la masse par l'alcool, qui ne dissout que l'éthal et laisse l'éthalate de chaux. L'éthal doit être purifié par plusieurs cristallisations dans l'éther.

L'éthal est solide : il entre en fusion à 40° et se volatilise à l'abri de l'air sans éprouver aucune altération. Chauffé avec de l'acide phosphorique anhydre, il donne naissance à un carbure d'hydrogène, le *cétène*, qui bout à 275° et dont la formule $C^{32}H^{32}$ représente 4 volumes de vapeur.

L'éthal peut être considéré comme un véritable alcool. Lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique, on le transforme en un acide que MM. Dumas et Péligot ont nommé *acide sulfocétique*, qui correspond à l'acide sulfovinique, et qui a pour formule $C^{32}H^{33}O,(SO^3)^2,HO$.

L'éthal, distillé avec le perchlorure de phosphore, donne naissance à un liquide $C^{32}H^{33}Cl$, qui correspond à l'éther chlorhydrique ordinaire C^4H^5Cl.

Lorsqu'on chauffe l'éthal avec un mélange de chaux et de potasse, on détermine son oxidation, et on le transforme en éthalate de potasse $KO,C^{32}H^{31}O^3$. On voit que dans ce cas l'éthal perd 2 équivalents d'hydrogène et gagne 2 équivalents d'oxigène.

ÉTHALOXANTHATE DE POTASSE.

Ce sel a été découvert par MM. La Provostaye et Desains. Il a pour formule $KO,C^{32}H^{33}O,(CS^2)^2$, et correspond au xanthate de potasse $KO,C^4H^5O,(CS^2)^2$.

Pour le préparer, on dissout l'éthal dans le sulfure de carbone jusqu'à saturation, et l'on ajoute à la liqueur de l'hydrate de potasse et de l'alcool. Le mélange, après avoir été chauffé à une température un peu inférieure au point d'ébullition de l'alcool, est abandonné à lui-même et décanté. La liqueur claire laisse déposer en se refroidissant des paillettes légères qu'on lave avec une petite quantité d'alcool froid, et qu'on redissout en dernier lieu dans l'alcool absolu.

L'éthaloxanthate de potasse est blanc, inodore, insipide, très hygrométrique et facilement altérable.

BEURRE DE BOG. — ACIDE BOGIQUE.

M. Lück a trouvé dans les tourbières d'Irlande une matière blanche, très légère, d'une odeur particulière, très soluble dans l'alcool bouillant, fusible à 51°. C'est un acide gras natif qui a reçu le nom d'*acide bogique* et qui a pour formule $C^{33}H^{33}O^4 = C^{33}H^{32}O^3,HO$.

SAVONS.

Les savons sont de véritables sels formés par la combinaison des acides gras avec les oxides métalliques ; ceux dont on fait le plus fréquent usage dans le commerce ont pour bases la soude ou la potasse, et pour acides les acides margarique, oléique, stéarique et palmitique. La grande ressemblance que présentent entre eux les divers acides gras se poursuit dans leurs combinaisons avec les bases, c'est-à-dire dans les divers savons. La consistance des savons est d'autant plus grande que le point de fusion de la matière grasse avec laquelle ils ont été préparés est plus élevé. La soude forme des savons beaucoup plus durs, toutes choses égales d'ailleurs, que la potasse. Cette différence est même tellement tranchée qu'elle peut servir à caractériser ces deux alcalis.

Les savons à base de potasse, de soude et d'ammoniaque sont seuls solubles dans l'eau ; tous les autres sont insolubles dans ce liquide et peuvent être obtenus par double échange, comme les autres sels que l'eau ne dissout pas. C'est ainsi que si l'on verse de l'oléo-margarate de potasse ou de soude dans l'azotate de chaux ou de cuivre, on obtient un précipité qui consiste en oléo-margarate de chaux ou de cuivre.

Les savons à base alcaline sont solubles dans l'alcool et l'éther ; les savons métalliques proprement dits, à l'exception des savons de cuivre, de protoxide de fer et de manganèse, sont insolubles dans ces liquides. Les huiles grasses et l'essence de térébenthine peuvent aussi dissoudre ces derniers savons.

Les acides décomposent les savons en s'unissant à leurs bases et en éliminant les acides gras qui viennent nager à la surface des dissolutions aqueuses dans lesquelles ils sont insolubles.

Les savons solubles se préparent soit en unissant directement les acides gras à la potasse et à la soude, soit en traitant les huiles, les graisses et les suifs par des dissolutions alcalines bouillantes. Cette opération, qui constitue la *saponification*, exige beaucoup de temps et de patience pour être amenée à son terme. Dans les laboratoires, on prépare le savon de soude ou de potasse en faisant bouillir dans une capsule de porcelaine un mélange de 100 parties de corps gras neutre (huile d'olive, suif, axonge, etc.) avec 20 à 25 parties de potasse ou de soude caustique et 200 à 250 parties d'eau. Le mélange doit être sans cesse agité avec une baguette de verre : l'eau, à mesure qu'elle s'évapore, est remplacée par de l'eau distillée bouillante. On reconnaît que la saponification est terminée quand une petite quantité de matière, essayée avec de l'eau pure, s'y dissout entièrement et sans laisser apparaître aucune trace de matière grasse. On juge encore que le savon est bien préparé quand les acides chlorhydrique ou sulfurique en séparent un acide gras entièrement soluble dans l'alcool.

Nous avons dit que les savons insolubles peuvent être obtenus par double décomposition ; mais ceux à base de protoxide de plomb, de chaux, de baryte et de strontiane, peuvent aussi être préparés de la même manière que les savons alcalins, c'est-à-dire en faisant bouillir directement ces oxides avec de l'eau et les corps gras neutres. Il se forme ainsi des savons insolubles et l'eau retient la glycérine.

L'emplâtre simple de plomb se prépare toujours dans les pharmacies en soumettant à l'ébullition un mélange d'huile, de litharge et d'eau.

On distingue, dans le commerce, les savons en *savons mous* et en *savons durs;* les savons mous sont toujours à base de potasse, et se font avec des huiles de chènevis, de lin, de colza, etc.

Les savons durs sont à base de soude ; on les fabrique avec de l'huile d'olive, du suif, des graisses, etc., c'est-à-dire avec des corps gras qui contiennent une grande quantité de matière solide.

Ils peuvent être coagulés par un grand nombre de sels alcalins ; nous citerons principalement les carbonates de potasse et de soude, le chlorure de sodium, le sulfate de soude, le chlorhydrate d'ammoniaque, etc.

Cette propriété est mise à profit dans la fabrication des savons. Lorsqu'on juge à certains caractères physiques que la matière grasse est complétement saponifiée, pour la débarrasser de l'excès d'alcali avec lequel elle est toujours empâtée, on jette dans la cuve du sel marin qui détermine la séparation du savon et de l'eau alcaline.

On interpose souvent dans le savon, au moment où il va se solidifier, un savon d'alumine ferrugineux, coloré en vert, qui forme ce qu'on appelle la *madrure* ou la *marbrure de savon.*

La présence d'une marbrure dans un savon a l'avantage d'indiquer à peu près à coup sûr la proportion d'eau qu'il retient, car cette opération n'est praticable que lorsque le savon ne contient pas plus de 30 pour 100 d'eau.

Dans la préparation des savons noirs et de quelques savons de toilette, on fait réagir l'alcali sur le corps gras ; mais on n'enlève pas, comme dans le cas précédent, l'excès d'alcali en ajoutant du sel marin ; aussi les savons ainsi fabriqués contiennent-ils toujours un grand excès d'alcali. La proportion de l'eau y est aussi très variable.

Les savons mous ont une réaction beaucoup plus alcaline que les savons durs ; ils se dissolvent dans l'eau avec plus de rapidité, ce qui est un avantage dans quelques cas ; ils contiennent, indépendamment de l'oléate et du margarate de potasse, un excès d'alcali, des chlorures, des sulfates et la glycérine mise en liberté pendant la saponification. On les emploie surtout dans le nord de la France, en Belgique et en Hollande ; ils servent non seulement au savonnage, mais encore au foulage et au dégraissage des étoffes de laine, et communiquent, en général, au linge une odeur désagréable. Lorsqu'un savon mou a été préparé avec de

l'huile de chènevis, il a naturellement une couleur verdâtre; le plus souvent le savon est jaune, et pour lui communiquer une couleur verte, qui est demandée dans le commerce, on ajoute à la masse une très petite quantité d'indigo.

Les savons de toilette doivent leur odeur à des huiles essentielles dont on met une petite quantité dans la pâte au moment de la coulée. Quelquefois l'odeur de ces savons provient directement de l'arome contenu naturellement dans les huiles employées à la confection de ces savons. Tels sont surtout les savons faits avec les huiles de palme et d'olive. Le suif, le beurre et l'huile de poisson communiquent, au contraire, une odeur désagréable et caractéristique aux savons faits avec ces corps gras, et cette propriété s'explique par la présence de l'hircine, de la butyrine et de la phocénine dans ces matières grasses.

On trouve dans le commerce des savons transparents, incolores ou de diverses couleurs. Pour les préparer, on dissout ordinairement dans l'alcool le savon de suif bien desséché. La masse chaude et limpide est coulée dans des moules; elle ne devient bien transparente qu'après la dessiccation.

Le *savon de toilette mou* s'obtient en portant graduellement à l'ébullition un mélange de 15 kil. d'axonge, et de $22^k,500$ d'une dissolution de potasse caustique marquant 17° au pèse-sel.

Le *savon nacré* ou *crème d'amande* s'obtient en laissant refroidir lentement un savon à base de potasse, et en le pilant fortement dans un mortier lorsqu'il est refroidi.

Certaines résines, et particulièrement la colophane, forment, avec les bases alcalines, des sels qui ont quelque analogie avec les savons; aussi introduit-on quelquefois, surtout en Angleterre, une assez grande quantité de résine dans la composition des savons de qualité commune.

De tous les savons, le plus estimé et le plus employé dans le commerce, est le *savon de Marseille*. Il se distingue particulièrement par *sa marbrure* des autres savons durs. Sa fabrication, que nous allons indiquer, diffère peu de celle des autres savons à base de soude.

Les éléments qui entrent dans la fabrication du savon de Marseille sont l'huile d'olive et la soude caustique.

L'huile la plus estimée est celle de Provence; les huiles d'Aix fournissent, sous le même poids moins de savon, et celui-ci a une couleur légèrement citrine. Les huiles de Calabre, moins riches que les précédentes en margarine, donnent un savon plus mou. En général, on préfère les huiles fraîches aux huiles vieilles.

La soude factice employée à Marseille est de deux sortes; la *soude douce* ou sans mélange, et la *soude salée*, qui contient une forte proportion de sel marin.

La soude douce, réduite en gros grains, est mélangée à 12 pour 100

de chaux éteinte, et chargée dans des bassins en maçonnerie de 2 mètres cubes, appelés *barquieux ;* elle est soumise à plusieurs lavages, et donne la lessive ou *lessif,* qu'on nomme *barille.*

Ce lessif, à 12°, sert au premier *empâtage* des corps gras; il est suivi d'un second et d'un troisième *service* à 15 ou 20°, qui ont pour but de *serrer* l'empâtage. Cette opération dure ordinairement vingt-quatre heures; elle a pour but de déterminer une émulsion du corps gras et un commencement de combinaison avec l'alcali. L'empâtage se fait ordinairement à chaud, dans de grandes chaudières à parois inclinées, en briques et à fond de cuivre, pouvant contenir 12,000 à 13,000 kil. de savon fabriqué. Pendant toute la durée de l'opération, on ne cesse d'agiter avec un *râble* le mélange d'huile et de lessive, dont la température est maintenue à l'ébullition. L'empâtage est d'autant plus prompt que la soude contient moins de sel marin; aussi doit-il être fait, comme nous en avons déjà fait la remarque, avec de la *soude douce.*

Après l'empâtage, on procède à l'opération du *relargage.* Elle a pour but principal la séparation de la grande quantité d'eau qui a dû être employée pour déterminer plus facilement l'empâtage. Cette séparation est effectuée au moyen de la soude salée, c'est-à-dire d'un alcali chargé de chlorure de sodium.

On fait avec cette sorte de soude une lessive marquant 20 à 25°, qu'un ouvrier projette peu à peu à la surface de la chaudière, et qu'un autre répand avec un râble dans toute la masse. L'addition du sel marin a pour effet immédiat de transformer la pâte qui était homogène et visqueuse, en une pâte granulée qui se sépare de l'excès d'eau : après deux ou trois heures de repos, on opère le soutirage de toute la partie liquide. Ce soutirage ou *épinage* se pratique au moyen d'une ouverture placée au fond de la chaudière, et qui est ordinairement fermée par un tampon de bois.

La plupart des fabricants perdent cette lessive ; d'autres la conservent pour le lessivage des matières : elle contient une assez grande quantité de sel qu'on peut utiliser, mais on n'y retrouve que fort peu d'alcali. Elle marque ordinairement 7 à 8 degrés.

Après l'épinage, on fait encore deux services de lessive salée, et deux fois aussi on a le soin d'épiner le *recuit,* c'est-à-dire la lessive qui a donné au corps gras une partie de son alcali : cette lessive n'est pas perdue; on la fait repasser, après son refroidissement, sur les matières des barquieux, afin d'utiliser la soude et le sel marin qu'elle contient.

La levée de la cuite a lieu le troisième jour. Lorsque le battage de la pâte a été reconnu nécessaire, au moyen d'une pelle en bois appelée *rediable,* on ramène la pâte de bas en haut, pendant une, deux ou trois heures. Cette opération a pour effet de lier la pâte que l'on mouille souvent avec de petites quantités de lessive très faible ne marquant que 8 à 10°, et quelquefois même avec de l'eau pure.

Un ouvrier habile juge, à l'aspect de la pâte, s'il doit la mouiller avec de l'eau pure ou avec de l'eau alcaline, et c'est là un point très important de la fabrication du savon. En effet, si l'on *ouvrait* trop la pâte, c'est-à-dire si l'on y ajoutait trop d'eau, le savon n'aurait pas de *marbrure;* si, au contraire, on ne l'abreuvait pas assez et si on ne le battait pas suffisamment, le savon n'aurait pas assez de liant; il serait friable, il se briserait sous l'action du couteau et ne donnerait pas au fabricant le poids sur lequel il a dû calculer le bénéfice de son opération.

La *marbrure* du savon de Marseille est due à un savon à base de fer interposé dans la pâte, et quelquefois à du sulfure de fer provenant de l'action des sulfures alcalins contenus dans la soude sur du fer qui existe toujours dans les substances employées à la fabrication du savon, ou qu'on y ajoute quelquefois sous la forme de sulfate de protoxide.

Dans les meilleures conditions, c'est-à-dire en employant les meilleures huiles d'olive qui composent les premières qualités de savon, on obtient 175 parties de savon marbré pour 100 de corps gras.

Dans les compositions mélangées d'huile de graine, on produit 170 parties de savon.

Ces rendements ne s'obtiennent néanmoins qu'avec des huiles fraîches: car ils pourraient s'abaisser encore de 5 à 6 pour 100, si l'on employait des huiles provenant des graines échauffées par la fermentation, des huiles décolorées par des acides, ou des huiles qui auraient séjourné pendant longtemps en piles.

La consommation de soude factice est de 72 parties de soude pour 100 de corps gras.

Les frais d'exploitation et de fabrication sont calculés, à Marseille, à raison de 17 fr. 25 p. 100 de corps gras employés.

ANALYSE DES SAVONS.

On doit se proposer, dans ces analyses, de déterminer les proportions d'eau, d'alcali et d'acides gras que contiennent les savons.

La détermination de l'eau se fait toujours en desséchant le savon à une température de 100°, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids; on trouve que le savon marbré contient environ 30 pour 100 d'eau, le savon blanc 45 pour 100, et les savons mous en renferment jusqu'à 52 pour 100.

Lorsqu'on veut rechercher la proportion d'alcali contenue dans un savon, on brûle la matière grasse qu'il contient dans une cuillère en fer ou dans une capsule de platine. On transforme ainsi en carbonate de potasse ou de soude toute la potasse ou la soude, et l'on détermine la quantité réelle d'alcali par un essai alcalimétrique.

Pour reconnaître la quantité d'acide gras d'un savon, on le décom-

pose par un acide soluble ; les acides gras viennent nager à la surface du liquide ; il est facile alors de les recueillir et de déterminer leur poids. Lorsqu'ils ne se rassemblent pas facilement, on les mélange avec un poids connu de cire qui détermine la solidification des acides gras ; on obtient une sorte de gâteau qui se solidifie à la surface de la dissolution, et qu'il est facile de peser après l'avoir desséché avec du papier buvard.

Un bon savon de Marseille contient ordinairement 6 pour 100 de soude, 60 pour 100 d'huile, 34 pour 100 d'eau. Un savon vert ou mou de bonne qualité est formé de 10 pour 100 de potasse, de 44 pour 100 d'huile et 46 pour 100 d'eau.

Les savons sont souvent fraudés avec des substances étrangères, telles que les résines, l'argile, dont on détermine les proportions par les procédés d'analyse ordinaire.

FABRICATION DES BOUGIES STÉARIQUES.

La fabrication des bougies stéariques a été la conséquence des travaux de M. Chevreul sur les corps gras, et particulièrement sur les acides stéarique et margarique. Cette industrie, devenue si importante, a pris naissance à Paris, d'où elle s'est peu à peu propagée dans les principales villes de France et de l'étranger. La bougie stéarique remplace aujourd'hui d'une manière à peu près absolue les bougies de cire et de blanc de baleine dont le prix est beaucoup plus élevé ; on doit regarder cette nouvelle application de la chimie à l'industrie et à l'économie domestique comme une des plus utiles qui aient été faites depuis le commencement de ce siècle.

Jusqu'à présent, il a été impossible de retirer industriellement la stéarine du suif et des autres matières grasses neutres, soit par la pression, soit à l'aide des dissolvants ; mais lorsqu'on saponifie ces matières et qu'on décompose, par un acide, le savon ainsi produit, les acides margarique, stéarique et oléique qui résultent de cette décomposition, soumis à l'action de la presse, se séparent en deux parties dont l'une est liquide, tandis que l'autre, formée d'acide stéarique et margarique, constitue une masse solide et blanche.

M. Chevreul avait constaté que les oxides alcalins et alcalino-terreux, et particulièrement la chaux, déterminent la saponification des matières grasses ; deux habiles fabricants, MM. de Milly et Motard, eurent les premiers l'idée d'appliquer la chaux à l'extraction industrielle des acides gras du suif. Ils constatèrent que cet oxide, dont la valeur est d'ailleurs si minime, saponifiait plus promptement les corps gras que la potasse et la soude, parce que la chaux se mêle intimement avec les matières grasses.

Nous allons décrire successivement les différentes opérations qui se

pratiquent dans cette fabrication. La première consiste à traiter le suif par la chaux. Elle doit être exécutée avec le plus grand soin. Si elle est faite avec négligence, les produits sont mélangés de corps gras non attaqués ; ils brûlent mal et ne présentent pas la sécheresse et la demi-transparence de la belle bougie stéarique.

Pour procéder à la saponification de la matière grasse par la chaux, on verse dans une cuve en sapin du suif semblable à celui qu'on emploie pour la fabrication de la chandelle. A la partie inférieure de la cuve se trouve un serpentin en fer, en cuivre ou en plomb, percé de trous et destiné à amener dans la cuve de la vapeur d'eau qui provient d'un générateur avec lequel le serpentin est en communication.

Le suif étant déposé dans la cuve, on le fait fondre en faisant circuler dans le serpentin de la vapeur qui s'en échappe par les trous dont il vient d'être question.

On prépare ensuite un lait de chaux en arrosant avec de petites quantités d'eau bouillante des fragments de chaux vive dont le poids varie de 10 à 14 kil. par quintal métrique de suif à saponifier : on délaie ensuite la chaux délitée dans une nouvelle quantité d'eau égale à celle de la matière grasse même. On verse ce lait de chaux, par petites portions, dans la cuve à saponifier, en ayant soin que l'ébullition soit constamment maintenue et la masse continuellement brassée.

Le mélange peut être fait avec un rabot en bois ; mais dans quelques fabriques montées en grand on se sert de l'appareil suivant :

On place au milieu de la cuve un arbre vertical en fer reposant à sa partie inférieure sur un dé également en fer. Cet arbre est armé à droite et à gauche de bras horizontaux qui sont eux-mêmes munis d'aubes ou palettes en tôle, touchant presque le fond de la cuve. On met facilement cet appareil en mouvement, au moyen d'une machine à vapeur. Il arrive un moment où le brassage s'arrête de lui-même par la solidification du savon calcaire.

La saponification dure ordinairement une journée ; mais il est utile de ne retirer que le lendemain matin l'eau qui est dans la cuve et qui contient la glycérine.

Dès que la masse est suffisamment refroidie, on la retire de la cuve et on la brise en morceaux, dont les plus volumineux ne doivent pas excéder la grosseur d'une noix.

On peut, pour cette opération, employer la batte qui sert aux maçons pour *battre* (briser) le plâtre : on peut aussi employer le rouleau des jardiniers ou divers autres appareils mis en mouvement par une machine à vapeur.

Pour décomposer le sel calcaire, on se sert d'une cuve en bois contenant à sa partie inférieure un serpentin en plomb ou en cuivre, comme nous l'avons dit pour la cuve à saponifier. On jette dans cette cuve le

savon que l'on veut décomposer et l'on verse sur ce savon de l'acide sulfurique étendu d'eau et marquant 20° à l'aréomètre de Beaumé. Cet acide est versé par petites portions jusqu'à parfaite décomposition du savon calcaire; ce que l'on reconnaît facilement en examinant au fond de la cuve le sulfate de chaux qui s'y dépose. La décomposition est complète lorsque le dépôt présente l'aspect d'une pâte homogène ne renfermant plus de morceaux de savon non décomposé.

Toute la matière grasse étant venue à la surface de l'eau acide, on la décante dans une autre cuve toujours munie d'un serpentin en plomb ou en cuivre. On lui fait subir alors un nouveau lavage avec l'acide sulfurique étendu d'eau et marquant 20° à l'aréomètre de Beaumé. On complète ainsi la décomposition de la partie du savon calcaire qui aurait pu échapper à l'action de l'acide sulfurique contenu dans la première cuve. On laisse alors reposer la matière grasse pendant quatre heures; ensuite on la décante dans une autre cuve munie d'un serpentin et contenant de l'eau ordinaire.

On fait bouillir la matière avec cette eau pendant une heure, afin de la débarrasser de quelques traces d'acide sulfurique qu'elle peut contenir, et on l'abandonne à elle-même pendant quatre heures.

Le sulfate de chaux qui reste déposé dans la cuve dont on s'est servi pour la décomposition, est lavé soigneusement, et on retire :

1° Un excès d'acide sulfurique qui est mis à profit pour les décompositions ultérieures;

2° De la matière grasse qui reste engagée dans la masse.

La quantité théorique d'acide sulfurique à 66°, nécessaire à la décomposition du savon calcaire, est de 11,8 pour 100 ; mais la pratique exige l'emploi d'une quantité d'acide sulfurique double de celle de la chaux employée, à cause de l'excès d'acide qui est indispensable pour une bonne décomposition, et en raison aussi des pertes qui résultent d'une exploitation en grand.

La matière grasse, provenant de la décomposition du savon calcaire, est versée dans des moules en fer-blanc où elle se refroidit. Ces moules doivent être de la dimension des plaques en fer forgé qui servent dans les presses à chaud dont il sera parlé plus loin. Ces moules ont la forme d'une caisse à biscuit. Les acides gras *se montent* dans ces caisses en plaques ayant environ 3 centim. d'épaisseur et pesant généralement 5 kilogr. Ces caisses, dites *galettes*, sont percées latéralement, c'est-à-dire à leur bord vertical, de deux ou trois trous d'environ 1 centim. de diamètre. Ces trous sont destinés à donner écoulement à la matière grasse. Les galettes sont placées les unes à côté des autres, de manière que la première se déverse dans la seconde, la seconde dans la troisième, et ainsi de suite jusqu'à la dernière : c'est donc un véritable système de cascades au moyen duquel il suffit de verser la matière grasse dans la première galette pour

les remplir toutes. Il est utile, en hiver, de maintenir à une douce température l'atelier qui contient les galettes; le froid pourrait nuire à la cristallisation des acides gras et l'expression de l'acide oléique deviendrait plus difficile.

Lorsque la matière grasse est refroidie, on renverse les galettes pour en retirer les plaques moulées qu'on appelle *tourteaux*. Ces tourteaux sont enveloppés dans un croisé de laine appelé *malfile* et placés les uns à côté des autres par couches de quatre ou cinq sur le plateau d'une presse hydraulique verticale. La première couche est recouverte d'une plaque de tôle de la dimension du plateau; la plaque de tôle reçoit à son tour une couche de quatre ou cinq tourteaux; en continuant de la même manière, on monte une colonne de tourteaux proportionnée en hauteur à l'espace compris entre le plateau de la presse et la partie inférieure de son sommier qui fournit la résistance. Les tourteaux étant ainsi disposés, on fait jouer les pompes et l'on presse graduellement pendant cinq ou six heures. L'acide oléique se sépare des acides solides : on le recueille et on le transporte dans une cave où, par un abaissement de température, on obtient des dépôts de matière solide, qui sont ensuite versés dans le courant de la fabrication. La température à laquelle on soumet les matières huileuses provenant de la pression à froid qui vient d'être décrite, doit se rapprocher autant que possible de + 5°, afin d'obtenir par les dépôts la plus grande quantité possible d'acides solides. La pression à froid étant terminée, on procède à une seconde pression qui, cette fois, se fait à chaud dans une presse hydraulique horizontale munie de plaques en fer forgé de 1 centim. 1/2 d'épaisseur. On chauffe les plaques, soit en les plongeant dans une boîte en fonte contenant de la vapeur d'eau, soit en les plaçant dans de l'eau bouillante dont on a élevé le point d'ébullition par une addition saline : il y a des plaques qui sont creuses et qui reçoivent dans leur cavité un jet de vapeur qui les échauffe.

On place les tourteaux, toujours contenus dans leur enveloppe de malfile, dans des matelas de crin appelés *étreindelles*. Ces étreindelles sont également employées dans la fabrication des huiles de colza : elles se composent de deux feuillets de la dimension des plaques. C'est un tissu fait avec une chaîne et une trame présentant une surface très rugueuse, parsemée de cellules qui fixent la matière grasse du tourteau et l'empêchent de s'étendre.

Les tourteaux étant logés entre deux feuillets d'étreindelle, sont placés entre deux plaques chaudes qui reposent dans la bâche de la presse; on commence alors la pression très graduée, qui dure environ trois quarts d'heure. On recueille au-dessous de la bâche de la presse des résidus de consistance butyreuse qu'on fait rentrer dans le cours de la fabrication et qui fournissent de nouveaux produits solides.

Les tourteaux blancs, qui sont un mélange d'acide stéarique et d'acide

margarique, sont retirés de leurs enveloppes de malfile et épluchés; un ouvrier les passe en revue et retranche avec un couteau les bords qui auraient échappé à la pression et seraient restés jaunes ou qui n'auraient pas acquis le degré de blancheur voulue. Chaque tourteau blanc pèse environ 1 kilogr. Le tourteau primitif, formé par les acides gras mous, pesait 5 kilogr. Il y a donc eu réduction au cinquième.

Les tourteaux, ainsi triés et épluchés, sont portés dans une cuve en bois blanc, munie à son fond d'un serpentin de plomb. On leur fait subir alors un lavage avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique marquant 7 ou 8°; de cette manière, on débarrasse la matière grasse des impuretés et particulièrement de l'oxide de fer qu'elle contient souvent. Après ce lavage, on la fait passer dans une cuve remplie d'eau douce. On verse dans cette cuve des blancs d'œufs battus (environ 100 blancs d'œufs pour 1000 kil. de matière grasse). On porte toute la masse à l'ébullition pendant un quart d'heure. L'albumine de l'œuf clarifie le corps gras en s'emparant mécaniquement de toutes les substances étrangères qu'il pouvait tenir en suspension. Les acides gras solides sont alors suffisamment purs et peuvent être convertis en bougies.

Des mèches. Les mèches des bougies stéariques se composent de la réunion de trois fils de coton formant une *tresse* ou *natte :* elles doivent être imprégnées d'une dissolution d'acide borique qui, en faisant incliner la mèche, facilite sa combustion et présente en outre l'avantage de réduire les cendres à un très petit volume en les vitrifiant. Dans 100 parties d'eau, on fait dissoudre 1,5 parties d'acide borique très pur; on immerge les mèches dans cette dissolution; on les retire de la liqueur; on les exprime fortement; on les fait sécher et on les emploie dans cet état.

Le moulage des acides gras a présenté d'assez grandes difficultés à l'époque de la création des premières fabriques de bougies stéariques. Les acides margarique et stéarique, versés à l'état liquide dans des moules, y cristallisent et fournissent des bougies à surface moirée, d'un aspect peu agréable et d'un débit commercial très difficile. Pour parer à ce grave inconvénient, avant de couler la bougie, on fait fondre complétement la matière, et on laisse la température s'abaisser peu à peu en remuant le corps gras; on trouble ainsi la cristallisation en amenant le corps gras à l'état de pâte liquide : c'est alors qu'on le fait couler dans des moules qui ont été préalablement chauffés dans de l'eau ou dans une étuve, et portés à une température qui est à peu près celle du point de fusion de la matière grasse.

Les acides gras passent rapidement de l'état liquide à l'état solide et dans ce cas ne cristallisent point : ils se moulent exactement contre la paroi interne du tube qui les reçoit, l'échauffement de celui-ci favorisant le moulage et déterminant l'expulsion des bulles d'air qui se trouveraient emprisonnées sans un échauffement préalable. Les bougies que l'on ob-

tient alors sont parfaitement lisses, unies et exemptes de cristallisation.

On ajoute ordinairement aux acides gras, qui vont être convertis en bougies, des quantités infiniment petites de bleu de Prusse, ou mieux encore de bleu d'outremer.

On donne aux bougies le dernier degré de blancheur en les exposant à l'action de la lumière solaire.

Un grand nombre de fabricants sont dans l'usage d'ajouter à la matière grasse deux à trois centièmes de son poids de cire avant de la couler dans des moules. Cette addition a pour but de rendre les bougies moins friables.

On peut évaluer à 45 pour cent la proportion des acides solides fournis par le suif. Celui de mouton en donne plus que toutes les autres matières grasses : après le suif de mouton, vient le suif de bœuf. Le beurre rance, ou de qualité inférieure, pourrait aussi servir à la fabrication des acides gras solides.

DU SAVON FAIT AVEC L'ACIDE OLÉIQUE.

Le complément très utile d'une fabrique de bougie stéarique est une fabrique de savon. Nous donnerons ici le procédé que l'on suit pour opérer la conversion de l'acide oléique en savon dur : on verse dans une chaudière de fer 1,000 kil. d'acide oléique ; cette chaudière est chauffée, soit à feu nu, soit avec un serpentin en fer partant d'un générateur, et y revenant ensuite après s'être enroulé plusieurs fois sur lui-même au fond de la chaudière. La vapeur, enfermée dans un circuit continu, communique une partie de sa chaleur aux matières que renferme la chaudière et les met en rapport de température avec le générateur.

L'acide oléique ayant été introduit dans la chaudière, on commence à chauffer, et, à partir de ce moment, on verse de la lessive de soude ; la combinaison s'opère immédiatement. On ajoute de la lessive jusqu'à ce que l'acide gras se dissolve complétement.

Lorsque la masse est homogène, et que le savon a acquis le degré de causticité nécessaire pour les usages auxquels il est destiné, l'opération est terminée. On laisse alors reposer le savon pendant vingt-quatre heures en contact avec sa lessive.

Les lessives qui ont servi à une première opération, sont employées pour dissoudre de nouveau de la soude et servent aux opérations suivantes : mais il arrive un moment où elles se trouvent chargées d'un excès d'impuretés de toute nature ; il convient alors de les rejeter de la fabrication ; mais on ne doit le faire qu'après s'être assuré qu'elles ont perdu, pendant leurs passages successifs dans la chaudière, tout l'alcali qu'elles contenaient.

Quand on retire le savon de la chaudière, on le verse dans de grands vases en bois appelés *mises*, ayant la forme de carrés allongés.

Le savon étant froid, on démonte les mises, on enlève les parois latérales; le savon est mis à nu; on le débite en grands morceaux en le coupant avec un fil de fer enroulé à ses deux extrémités sur deux poignées; on le subdivise en morceaux, suivant les besoins du commerce. 100 kilogr. d'acide oléique donnent 145 à 150 kilogr. de savon de soude sortant des mises.

FABRICATION DES BOUGIES PAR L'ACIDIFICATION ET LA DISTILLATION DES CORPS GRAS NEUTRES.

La saponification des corps gras neutres (huiles fixes, graisses, suifs, etc.) peut être réalisée de trois manières principales :

1° Par les alcalis ;

2° Par les acides énergiques ;

3° Par l'action de la chaleur.

Pendant longtemps la fabrication des bougies a eu pour base exclusive le premier de ces procédés, c'est-à-dire l'emploi des alcalis et particulièrement de la chaux, et la décomposition du savon calcaire par un acide faible. L'application à l'industrie des recherches qui ont été faites sur la saponification des corps gras par les acides ou par la chaleur, constitue une véritable découverte dont le principal mérite appartient d'une part à M. Dubrunfaut, et de l'autre à M. Tribouillet.

En 1841 et 1842, M. Dubrunfaut eut l'idée de distiller les corps gras neutres, sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau libre, injectée directement au fond d'un appareil contenant des matières grasses, préalablement portées à une température élevée. M. Dubrunfaut reconnut qu'en élevant les corps gras neutres à la température de 325 à 330°, il s'opère dans leur constitution une modification qui permet ensuite à ces corps gras d'être distillés avec la même facilité que s'ils avaient été préalablement saponifiés.

Cette observation s'accorde parfaitement d'ailleurs avec les expériences faites à une époque déjà éloignée par divers chimistes, et particulièrement par MM. Dupuy, Bussy et Lecanu, qui avaient examiné les acides gras produits par l'action de la chaleur sur les corps neutres.

MM. Tribouillet et Masse ont mis en pratique le brevet de M. Dubrunfaut, dans une usine établie à Neuilly et dans laquelle ils distillent environ 6,000 kilogr. de graisse par jour.

Les matières employées sont les graisses les plus communes et particulièrement celles des abattoirs, des intestins d'animaux, des épluchures de suif, des eaux de lavage des vaisselles, les graisses d'os, celles extraites des eaux provenant du lavage des laines Le point de fusion de ces graisses varie entre 21 et 26°; l'huile de palme, qui est également employée en très grande quantité dans cette fabrication, fond entre 30 et 31°.

Dans de grandes chaudières ou bassins chauffés à la vapeur, on fait réagir sur les corps gras une quantité d'acide sulfurique concentré qui varie de 6 à 15 p. 100, suivant la nature des corps gras que l'on emploie. Les huiles de palme et surtout les graisses extraites des eaux provenant du lavage des laines, qui renferment des acides gras tout formés, exigent moins d'acide sulfurique que les autres matières grasses.

On porte la température du mélange à plus de 100°. On agite vivement et l'on prolonge l'opération pendant quinze à vingt heures. Il se dégage de l'acide carbonique et surtout de l'acide sulfureux : il se produit de l'eau qui abaisse le degré de l'acide au dessous de 50° de l'aréomètre, et il se forme au fond de l'appareil un dépôt charbonneux, ordinairement glutineux. Ce dépôt, pour les graisses d'os, est ordinairement de 8 à 9 p. 100. Pour l'huile de palme, il est moins abondant. Ce résidu contient encore des acides gras que l'on peut en extraire.

Par le traitement à l'acide qui vient d'être indiqué, les corps gras se colorent fortement; ils prennent une apparence cristalline et se solidifient, car le point de fusion est porté :

Pour les graisses d'os et autres graisses analogues	à 36°.
Pour les mêmes graisses après le lavage à l'eau.	à 38°.
Pour l'huile de Palme.	à 38°.
Pour l'huile de palme après son lavage à l'eau. .	à 44°.

Dans la solidification des corps gras neutres, l'acide sulfurique ne sépare pas à l'état d'acide sulfoglycérique toute la glycérine contenue dans les graisses; car celles-ci, après l'action de l'acide sulfurique, fournissent encore une petite quantité de glycérine lorsqu'on les saponifie avec les alcalis.

D'après M. Tribouillet, la solidification, c'est-à-dire l'élévation qu'on observe dans le point de fusion des matières grasses, après leur acidification, n'est pas due uniquement à leur transformation en acide gras, par suite de la destruction ou de l'élimination de la totalité ou de la plus grande partie de la glycérine; mais il faudrait l'attribuer principalement à l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oléique ou sur la partie liquide des corps gras. Un fait important semble venir à l'appui de cette assertion.

Quand on traite par l'acide sulfurique concentré l'acide oléique obtenu par la saponification du suif, au moyen de la chaux, on observe un dépôt charbonneux comme dans l'expérience indiquée précédemment; l'acide gras se solidifie et son point de fusion est d'autant plus élevé que la température du mélange a été plus haute et la proportion d'acide sulfurique plus considérable.

Après le traitement par l'acide sulfurique, l'huile de palme (fusible à 30° 1/2) n'a gagné que 5° 1/2 en solidité; mais après son lavage à l'eau,

elle gagne en plus 6° 1/2 en solidité, elle est fusible à 44° 1/2 et présente une cristallisation plus prononcée. Après la distillation, le point de fusion de la masse est environ 46°.

On doit donc admettre que la haute température à laquelle s'opère la distillation peut avoir une influence sur la solidification des produits.

L'eau de lavage des corps gras traités à l'acide est colorée et acide.

La distillation des corps gras, après leur acidification par l'acide sulfurique et leur lavage à l'eau, s'opère sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau qui traverse des tubes chauffés au rouge où elle est soumise à la température de 350 à 400° : à une température moins élevée, la distillation serait trop lente. Cette vapeur surchauffée est injectée au fond de l'appareil distillatoire où elle arrive par une sorte de pomme d'arrosoir ou un serpentin percé de trous qui la divisent.

La vapeur n'agit pas seulement d'une manière mécanique pour entraîner les vapeurs très denses d'acides gras ; elle agit chimiquement, d'après M. Tribouillet, en séparant la glycérine des corps gras.

Quand la distillation est en activité, le rapport des acides gras et de l'eau qui passent à la distillation est à peu près comme 1 est à 2, au commencement et à la fin de l'opération, et comme 2 est à 3 au milieu.

Au commencement, cette eau contient quelquefois un peu d'hydrogène sulfuré, de l'acide sulfurique, des traces d'acides gras et de l'acroléine.

L'alambic est de forme lenticulaire.

Les produits condensés se séparent de l'eau immédiatement, mais quelquefois ils s'y émulsionnent pendant quelques instants.

La quantité de matière soumise à la distillation est de 1,000, à 1,100 k. L'opération dure treize à quatorze heures. Le résidu qui reste dans l'appareil est inodore et sans saveur. Il a l'aspect de la poix noire.

La distillation ne commence que quand la température est à 200°. Elle s'élève, surtout à la fin de l'opération, à 260° environ.

Les premiers produits qui passent à la distillation sont colorés par une sorte de mousse ou d'écume qu'entraîne le courant de vapeur d'eau. Ceux qui viennent ensuite, sont les plus beaux. En les fractionnant du commencement à la fin, leur point de fusion est :

	Pour l'huile de palme de la côte d'Afrique.	Pour la graisse d'os et graisses analogues.
1°	54° 1/2	40°.
2°	52	41°.
3°	48	41°.
4°	46	42° 1/2.
5°	44	44°.
6°	41	45°.
7°	39 1/2	41°.

Par la pression à froid, l'huile de palme ne donne que très peu d'acide

gras liquide. Les produits de la fin de l'opération peuvent cependant être pressés avantageusement.

Le résidu de la distillation est pour l'huile de palme de 4 à 5 p. 100; pour les graisses d'os, il est de 6 à 7.

Le procédé proposé par M. Dubrunfaut (c'est-à-dire le chauffage des graisses à la température de 325 à 330°, avant leur distillation par un courant de vapeurs) donne moins de résidu; car, pour l'huile de palme, le résidu n'est que de 5 à 6 p. 100 : mais pour toutes les diverses espèces de corps gras, la solidification est moins grande, et en cela le procédé est moins avantageux. Cependant les produits liquides obtenus sont plus propres à la fabrication des savons que ceux qui proviennent du traitement des corps gras par les acides.

CIRES.

Parmi les cires, les unes appartiennent à la nature végétale, et se trouvent sur les feuilles, les fleurs, les fruits, les tiges d'un grand nombre de plantes; les autres dépendent de l'organisation animale, et suintent à travers les parois de l'abdomen de quelques insectes de la famille des hyménoptères.

On avait cru pendant longtemps que les abeilles prenaient la cire toute formée sur les végétaux et s'en servaient pour construire leurs cellules; Huber, le premier, émit l'opinion que les abeilles pouvaient transformer le sucre de leurs aliments en cire. Cette opinion, admise par Grundlach, a été vérifiée dans ces derniers temps par MM. Milne Edwards et Dumas

En séquestrant des abeilles et leur donnant du miel pour nourriture, ces chimistes ont pu démontrer que la quantité de cire produite par ces insectes est beaucoup plus grande que celle que contenaient leurs aliments, et qu'elles pouvaient contenir elles-mêmes, lorsqu'on les avait introduites dans la ruche.

Les recherches de sir Georges Staunton et de Stanislas Julien avaient déjà démontré que la cire de Chine était une sécrétion animale produite par un insecte autre que l'abeille commune.

Les cires ont été peu étudiées jusqu'ici, et nous n'avons de données complètes que sur la cire des abeilles et sur la cire de Chine.

CIRE DES ABEILLES.

La cire que l'on trouve dans le commerce se présente sous deux aspects différents.

Lorsqu'on prend les cellules des abeilles, et qu'on les fait fondre sans leur faire subir aucune espèce de purification, on obtient une cire de couleur jaune, dont le point de fusion est à 62° ou 63°.

Cette cire, exposée à l'air et à la lumière, perd sa couleur; elle constitue alors la cire blanche dont le point de fusion est entre 64° ou 65°. M. Lewy a analysé comparativement la cire blanchie sur le pré et la cire jaune; il a trouvé dans cette dernière plus de carbone et moins d'oxigène.

Tout le monde sait que la cire est surtout employée à la confection des bougies; qu'elle est originairement jaune, et que, pour la blanchir, on la soumet, en lames minces, à l'influence de l'air et de la lumière.

On a essayé de blanchir la cire en la soumettant à l'action du chlore. La cire se décolore, il est vrai, mais elle retient toujours du chlore qui, pendant la combustion de la bougie, présente l'inconvénient de produire de l'acide chlorhydrique.

C'est en examinant l'action du chlore sur la cire, que M. Gay-Lussac a constaté le premier phénomène de substitution; il a reconnu en effet que la cire, en abandonnant au chlore un équivalent d'hydrogène qui se dégageait à l'état d'acide chlorhydrique, conservait, à la place de cet équivalent d'hydrogène, un équivalent de chlore.

La composition de la cire paraît plus compliquée qu'on ne le croyait il y a encore quelques années. MM. Boudet et Boissenot y admettaient deux substances; l'une, très soluble dans l'alcool, était la *cérine;* l'autre, beaucoup moins soluble dans ce liquide, était la *myricine.*

Indépendamment de ces deux matières, M. Lewy admet l'existence d'un troisième corps qu'il appelle *Céroléine.*

Ce chimiste considère la cérine comme une substance neutre qui, traitée par la potasse, donne un acide qu'il appelle *acide cérinique.*

M. Brodie pense que la cérine n'est pas neutre, mais qu'elle constitue un véritable acide, auquel il a donné le nom d'*acide cérotique.*

ACIDE CÉROTIQUE. $C^{54}H^{54}O^{4} = C^{54}H^{53}O^{3},HO.$

L'acide cérotique fond à 78°, et prend par le refroidissement une apparence cristalline très prononcée. Lorsqu'il est pur, il se volatilise sans décomposition; mais lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur à l'état impur ou à l'état de mélange avec les autres éléments de la cire, on ne le retrouve plus dans le produit de la distillation.

On obtient l'acide cérotique en traitant à plusieurs reprises la cire par l'alcool bouillant, jusqu'à ce que le point de fusion du dépôt obtenu par le refroidissement soit à 70°. L'acide ainsi préparé n'est pas encore pur; on le dissout dans une grande quantité d'alcool bouillant, et on précipite la dissolution par l'acétate de plomb. Le dépôt, épuisé à chaud par l'alcool et par l'éther, est décomposé par l'acide acétique concentré. On le fait cristalliser dans l'alcool, et il constitue alors l'acide cérotique pur.

Du reste, en faisant cristalliser à plusieurs reprises la cire dans l'alcool, on finit par obtenir l'acide cérotique sensiblement pur, dont le point de fusion est de 78°, comme celui de l'acide obtenu par le procédé qui vient d'être indiqué.

La cire contient les 22 centièmes de son poids d'acide cérotique.

ACIDE CHLOROCÉROTIQUE. $C^{54}H^{42}Cl^{12}O^4 = C^{54}H^{41}Cl^{12}O^3,HO$.

L'acide cérotique perd, par l'action du chlore, 12 équivalents d'hydrogène qui sont remplacés par 12 équivalents de chlore.

L'acide chlorocérotique se présente sous la forme d'une matière jaune, visqueuse et transparente.

M. Brodie a pu vérifier la formule de cet acide par l'analyse de l'éther chlorocérotique.

ÉTHER CÉROTIQUE. $C^4H^5O,C^{54}H^{53}O^3$.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide cérotique, ce dernier s'éthérifie.

L'éther ainsi formé est solide et fond entre 59° et 60°.

MYRICINE. $C^{92}H^{92}O^4$.

La myricine constitue la partie de la cire qui est presque insoluble dans l'alcool. Elle exige pour se dissoudre 200 parties au moins d'alcool bouillant. Lorsque la cire a subi plusieurs traitements par l'alcool, la myricine encore impure qui ne s'est pas dissoute, reprise par l'éther bouillant, laisse déposer une poudre cristalline dont le point de fusion se fixe invariablement à 72°, d'après M. Brodie. Cette poudre est la myricine pure.

La myricine, soumise à l'action prolongée des dissolutions alcalines concentrées et bouillantes, se change en acide palmitique $C^{32}H^{32}O^4$ et en un alcool particulier, la *mélissine* $C^{60}H^{62}O^2$, qui a beaucoup d'analogie avec la cérotine.

La mélissine, traitée par la potasse ou la chaux, se change en acide mélissique $C^{60}H^{60}O^4$. Le chlore forme avec elle un composé analogue au chloral. La mélissine se décompose par la distillation en acide palmitique et en un carbure d'hydrogène solide $C^{60}H^{60}$, qui fond à 62°.

CÉROLÉINE.

Cette substance, découverte par M. Lewy dans la cire, s'obtient par l'évaporation de l'alcool, lorsque l'acide cérotique s'est déposé : elle est

molle, très soluble dans l'alcool et l'éther à froid ; elle fond à 28°,5. Elle est acide. La cire en contient 4 à 5 pour 100.

La cire est donc formée de trois substances, qui sont : l'acide cérotique (cérine), la myricine, la céroléine.

D'après M. Brodie, les cires d'Europe contiennent constamment de l'acide cérotique, mais il n'a pas retrouvé cet acide dans un échantillon de cire d'abeille provenant de l'île de Ceylan.

MM. Boudet et Boissenot avaient reconnu l'acide margarique parmi les produits de la distillation sèche de la cire.

M. Ettling, et plus tard M. Gerhardt, ont confirmé la présence de cet acide, et trouvé que l'hydrogène carboné solide qui l'accompagne est la paraffine. M. Gerhardt, examinant ensuite les produits liquides de la distillation de la cire, a reconnu que les hydrogènes carbonés huileux qui s'y trouvent sont isomères du gaz oléfiant.

M. Poleck a signalé parmi les produits liquides de la distillation de la cire la présence de l'acide acétique et de l'acide métacétique, et parmi les produits solides, un acide qui paraît identique avec l'acide palmitique.

En faisant bouillir la cire avec l'acide azotique, M. Gerhardt a obtenu de l'acide œnanthylique, de l'acide pimélique, de l'acide adipique, de l'acide lipique et de l'acide succinique. M. Ronalds avait déjà constaté la formation de ce dernier acide dans la même réaction.

CIRE DE CHINE. $C^{108}H^{108}O^4$.

Cette substance est, comme la cire des abeilles, un produit de sécrétion d'un insecte de la famille des hyménoptères. Elle se confond, par sa blancheur et son aspect, avec le blanc de baleine. Elle fond à 83° ; elle est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther bouillant ; mais elle se dissout dans l'huile de naphte bouillante et cristallise par le refroidissement.

D'après M. Brodie, cette cire peut être considérée comme un *cérotate d'oxide de cérotyle*, ayant la formule $C^{108}H^{108}O^4 = C^{54}H^{55}O, C^{54}H^{53}O^3$.

Traitée par l'hydrate de potasse fondu, elle se décompose en acide cérotique et en cérotine $C^{54}H^{56}O^2$:

$$C^{108}H^{108}O^4 + KO,HO = KO,C^{54}H^{53}O^3 + C^{54}H^{56}O^2.$$

CÉROTINE. $C^{54}H^{56}O^2$.

La cérotine est une substance neutre, fusible à 79°. Chauffée avec de la chaux potassée, elle dégage de l'hydrogène et se transforme en acide

cérotique. Cette réaction tend à faire considérer la cérotine comme étant l'alcool de la série cérotique.

Nous avons dit que la cire de Chine, traitée par la chaux potassée, se décompose en acide cérotique et en cérotine. La masse étant reprise par l'eau, on précipite l'acide cérotique à l'état de cérotate de baryte. La cérotine reste alors dans les eaux-mères, d'où on l'extrait en les traitant par l'alcool et faisant cristalliser la liqueur.

Le chlore agit sur la cérotine; mais le composé qui en résulte, paraît être un mélange de plusieurs produits.

L'acide sulfurique se combine avec la cérotine et donne une combinaison neutre, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Lorsqu'on soumet la cérotine à la distillation, une partie passe sans altération, l'autre se décompose en eau et en *cérotène* $C^{54}H^{54}$.

CÉROTÈNE. $C^{54}H^{54}$.

Le cérotène est un composé solide, cristallin. Il fond à 57° et présente l'aspect de la paraffine. Lorsqu'on le prépare en distillant la cérotine, il est mélangé avec de l'acide cérotique ; on sépare ce dernier en le saponifiant par la potasse et en lavant à plusieurs reprises avec de l'eau : on fait ensuite cristalliser le cérotène dans l'alcool et dans l'éther.

Par l'action du chlore humide, le cérotène perd 19 équivalents d'hydrogène, qui sont remplacés par 19 équivalents de chlore : il se forme ainsi du *cérotène chloré* $C^{54}H^{35}Cl^{19}$.

Les recherches de M. Brodie font donc entrevoir une nouvelle série alcoolique parallèle à celles de l'esprit de bois, de l'alcool, de l'huile de pomme de terre, de l'éthal, et dont les termes connus sont :

L'hydrocarbure.	$C^{54}H^{54}$ cérotène.
L'alcool	$C^{54}H^{54}O^2$ cérotine.
L'acide.	$C^{54}H^{53}O^3,HO$ acide cérotique.
L'éther	$C^{54}H^{53}O^3,C^{54}H^{55}O$ éther cérotique.

CIRE DES ANDAQUIES.

La cire des Andaquies vient d'Amérique, et est secrétée par un petit insecte qui dans le pays porte le nom d'*Avesa*, et appartient au même genre que les abeilles. On purifie cette cire en la traitant par l'eau chaude ; elle fond à 77° ; sa densité à 0° est de 0,917.

D'après les analyses de M. Lewy, elle contient trois substances différentes :

Céroxyline.	environ	50 p. 0/0.
Cérosie	—	45
Une matière huileuse	—	5

C'est en s'appuyant sur la différence de leur solubilité dans l'alcool qu'on sépare ces substances les unes des autres.

CÉROSIE. $C^{48}H^{48}O^{2}$.

La cérosie, ou cire de la canne à sucre, a été étudiée successivement par M. Avequin, M. Dumas, et dans ces derniers temps par M. Lewy.

Elle s'obtient en raclant l'écorce de la canne à sucre, surtout de la variété violette, et se présente alors sous forme de poussière blanche. Pour l'obtenir pure, il faut ensuite la faire cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool.

La cérosie se combine avec l'acide sulfurique pour donner un *acide sulfocérosique*. Par l'action de la chaux potassée, elle fixe 1 équivalent d'oxigène et se change en *acide cérosique* $C^{48}H^{48}O^{3}$.

ACIDE CÉROSIQUE. $C^{48}H^{48}O^{3}$.

Cet acide est blanc, cristallin; fusible à 93°; peu soluble dans l'alcool et l'éther bouillants.

On l'obtient en chauffant à 250° la cérosie avec de la chaux potassée. Pour le purifier, on le saponifie par la baryte, on reprend le savon par l'alcool et on le traite par l'acide chlorhydrique. L'acide ainsi mis à nu, est dissous dans l'huile de naphte, d'où il se dépose à l'état cristallin par le refroidissement.

CÉROXYLINE.

La céroxyline, ou cire de palmier, est produite par le *ceroxylon andicola*.

Cette substance à l'état naturel est d'un blanc grisâtre; on la purifie par plusieurs traitements à l'alcool. Privée de résine, cette cire est d'un blanc jaunâtre. Elle est presque insoluble dans l'alcool et fond à 72°.

Elle a été analysée par MM. Boussingault et Lewy, qui ont trouvé :

	Boussingault.	Lewy.
Carbone.	80,48	80,73
Hydrogène	13,29	13,30
Oxigène.	6,23	5,97

CIRE DE MYRICA.

La cire de myrica est jaune verdâtre, fusible à 47°,5; elle s'obtient en

faisant bouillir dans l'eau les baies de plusieurs espèces de myrica. D'après M. Boussingault, les baies du *myrica cerifera* en contiennent jusqu'à 25 pour cent.

D'après M. Lewy, cette cire contient :

Carbone.	74,23
Hydrogène.	12,07
Oxigène.	13,70
	100,00

Il résulte des expériences de M. Chevreul que la cire de myrica donne, par la saponification, des acides margarique, stéarique, oléique, et de la glycérine.

CIRE DE CARNAUBA.

Cette cire fond à 83°,5 ; elle est soluble dans l'alcool et l'éther.

Elle est produite par un palmier du nord du Brésil.

Suivant M. Lewy, cette cire est formée de :

Carbone.	80,36
Hydrogène	13,07
Oxigène.	6,57

CIRE D'OCUBA.

La cire d'Ocuba est d'une couleur blanc jaunâtre, soluble dans l'alcool bouillant, fusible à 36°,5. Elle est contenue dans le noyau des fruits de plusieurs myristica, et entre autres du *myristica ocuba.*

M. Lewy a trouvé à cette cire la composition suivante :

Carbone.	73,90
Hydrogène	11,40
Oxigène.	14,70
	100,00

CIRE DE BICUIBA.

Cette cire paraît provenir du *myristica bicuhiba.*

Elle est d'un blanc jaunâtre, soluble dans l'alcool bouillant et fusible à 35°.

D'après M. Lewy, cette cire est formée de :

Carbone.	74,38
Hydrogène	11,12
Oxigène.	14,50
	100,00

SUBÉRINE.

M. Chevreul a retiré du liége une matière cireuse qu'il a nommée *subérine*.

On l'obtient en épuisant le liége par l'alcool concentré ou l'éther qui l'abandonnent à l'état cristallin.

La subérine fond à 100°, et le liquide ainsi obtenu est plus dense que l'eau.

L'acide azotique produit à chaud, avec la subérine, d'abondantes vapeurs rutilantes et un dépôt cristallin d'acide subérique.

MATIÈRES GRASSES CONTENUES DANS LE CERVEAU.

Plusieurs chimistes ont examiné successivement les substances grasses que l'on peut extraire du cerveau; nous citerons principalement Fourcroy, John, Gmelin, Kuhn, Vauquelin, M. Couerbe. C'est Vauquelin qui démontra le premier que le cerveau contenait une substance grasse phosphorée. M. Couerbe retira du cerveau des quantités considérables de cholestérine.

On avait admis pendant longtemps que la matière grasse du cerveau présentait une composition très complexe, et qu'on pouvait en extraire quatre principes immédiats neutres qui avaient été nommés *stéaroconote*, *céphalote*, *éléencéphole et cérébrote*.

De nouvelles recherches, entreprises dans ces dernières années sur la composition chimique de la graisse cérébrale, ont démontré que cette substance présentait une composition beaucoup plus simple qu'on ne l'avait pensé jusqu'alors, et qu'elle contenait (1) :

1° Un acide gras solide et phosphoré qui a été nommé *acide cérébrique ;*

2° De la cholestérine ;

3° Un acide gras liquide et phosphoré que l'on a nommé *acide oléophosphorique ;*

4° Des traces d'oléine, de margarine et d'acides gras.

L'acide cérébrique est blanc ; il cristallise en petits grains, entièrement solubles dans l'alcool bouillant, presque insolubles dans l'éther froid ; plus solubles dans l'éther bouillant. Cet acide présente la propriété remarquable de se gonfler dans l'eau bouillante et de former une espèce d'empois qui se coagule lorsqu'on y ajoute une certaine quantité d'un acide soluble.

L'acide cérébrique entre en fusion sous l'influence de la chaleur, mais se décompose presque aussitôt en répandant une odeur particulière.

(1) Fremy, *Recherches chimiques sur la composition du cerveau.*

Cet acide présente la composition suivante :

C	=	66,7
H	=	10,6
Az	=	2,3
Ph	=	0,9
O	=	19,5
		100,0

L'acide cérébrique se combine avec toutes les bases, mais produit avec elles des composés incristallisables.

L'acide *oléophosphorique* forme la plus grande partie de la graisse cérébrale ; il est visqueux, ordinairement coloré en jaune, insoluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

L'acide oléophosphorique se combine aux bases et forme des sels qui ont une consistance visqueuse et qui sont incristallisables.

Cet acide présente la propriété curieuse de se décomposer sous l'influence de l'eau et de se dédoubler en oléine et en acide phosphorique.

Différents corps azotés, agissant comme des ferments, peuvent opérer également la décomposition de l'acide oléophosphorique. Sous ce rapport, l'acide oléophosphorique présente une grande analogie avec les acides que nous avons désignés précédemment sous le nom d'acides sulfogras qui résultent de la combinaison de l'acide sulfurique avec les corps gras.

Les acides cérébrique et oléophosphorique paraissent répandus dans toute l'organisation animale ; ils existent dans la moelle épinière, dans les nerfs, dans le foie et probablement dans le sang.

M. Gobley les a trouvés récemment dans la matière grasse de l'œuf. Ce chimiste a reconnu, en outre, que l'acide oléophosphorique pouvait, dans plusieurs circonstances, se changer en acide oléique et en acide phosphoglycérique. Cette observation importante établit encore un rapprochement plus direct entre l'acide oléophosphorique et les acides sulfogras qui, en se décomposant dans l'eau, donnent des acides gras et de l'acide sulfoglycérique.

MATIÈRES COLORANTES.

Les matières colorantes sont répandues indistinctement dans tous les organes des êtres vivants ; on en trouve dans les racines des plantes ; telles sont les matières colorantes de l'orcanette, du curcuma, de la garance, etc. On peut les extraire aussi des tiges des végétaux, comme du santal, du

campêche, du bois de Brésil, du quercitron ; les feuilles, les fleurs, les fruits ou semences des végétaux sont riches en matières colorantes. Des animaux entiers peuvent être employés comme substances tinctoriales : tels sont la cochenille et le kermès. On sait enfin que certains liquides de l'organisation animale, tels que le sang et la bile, sont fortement colorés. Les matières colorantes se trouvent rarement isolées ; on éprouve même souvent d'assez grandes difficultés pour les dégager de leurs combinaisons : elles ne préexistent pas toujours dans l'organisation végétale, et ne prennent naissance que lorsqu'on soumet les corps organiques à la fermentation ou à l'influence des forces oxidantes ; d'autres ne se forment qu'en présence de l'ammoniaque.

Les matières colorantes les plus communes sont jaunes, rouges ou vertes ; celles qui appartiennent aux deux premières classes sont, en général, faciles à isoler. Il n'en est pas de même des substances vertes ; on ne connaît pas encore, dans un état de pureté absolue, la matière colorante verte des feuilles qui a été nommée *chlorophylle*, et qui joue un rôle si important dans l'organisation végétale.

Avant de parler des principales matières colorantes, nous donnerons ici quelques généralités sur leurs propriétés.

Les matières colorantes ont souvent une saveur sucrée et légèrement âcre ; elles sont inodores ; on peut en citer qui cristallisent facilement, telles que l'indigotine, l'alizarine ; elles sont souvent volatiles ; on doit toutefois les distiller avec précaution, car une température de 150° suffit souvent pour les décomposer.

Toutes les matières colorantes sont altérées par la lumière ; sous l'influence de cet agent physique, elles absorbent de l'oxigène, éprouvent un commencement de combustion et se décolorent.

Les matières colorantes sont dites *bon* ou *mauvais teint*, suivant la rapidité avec laquelle elles se décolorent à la lumière.

M. Chevreul, à qui la science est redevable de nombreux travaux sur les matières colorantes, a déterminé les différentes circonstances qui influent sur la décoloration.

Les matières colorantes sont souvent solubles dans l'eau ; quelques unes ne se dissolvent que dans l'éther, l'alcool ou les huiles essentielles ; la présence des acides facilite quelquefois leur dissolution : l'hématosine, l'indigotine, l'alizarine et la purpurine sont dans ce cas.

D'autres, comme la carthamine et la santaline, se dissolvent, au contraire, avec facilité dans les alcalis.

Les différents agents chimiques modifient, en général, la teinte des matières colorantes ; cette propriété est mise souvent à profit dans la teinture et même dans l'analyse chimique. Nous rappellerons, en effet ici, que l'alcalimétrie et l'analyse du borax sont fondées sur les différentes teintes que prend la teinture de tournesol quand on la met en présence

des acides faibles, comme les acides borique et carbonique, ou lorsqu'on la modifie par un acide énergique, comme l'acide sulfurique.

Les bases concentrées décomposent toutes les matières colorantes; mais lorsqu'elles sont étendues, elles les modifient seulement, en leur faisant prendre des nuances dont la teinture tire un grand parti. Dans quelques cas, les matières colorantes prennent naissance sous l'influence des bases et de l'oxigène; nous citerons ici le tannin, qui, d'après les expériences de M. Chevreul, forme des matières colorantes d'un brun rougeâtre lorsqu'on le soumet à l'influence de l'oxigène et d'un alcali.

Les oxides métalliques peuvent dans quelques cas contracter de véritables combinaisons avec les matières colorantes qui se comportent alors comme des acides; c'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation des *laques* qui sont des combinaisons de matières colorantes avec l'alumine, l'oxide d'étain, etc. Plusieurs sels agissent sur les matières colorantes par leur acide ou bien par leur base, se combinent avec elles et les fixent sur les étoffes : cette propriété sert de base à l'application des mordants.

Le charbon divisé et le noir animal absorbent les matières colorantes, mais ne les détruisent pas; si l'on décolore, par exemple, par du noir animal une dissolution de bois de Fernambouc, on peut retirer la matière colorante absorbée en soumettant le charbon à l'influence d'une liqueur légèrement alcaline.

On ne connaît aucune matière colorante qui résiste à l'action du chlore; sous l'influence de cet agent énergique, elles éprouvent une véritable combustion, perdent de l'hydrogène qui se transforme en acide chlorhydrique, et prennent dans quelques cas du chlore. On peut admettre aussi que sous l'influence du chlore humide l'eau est décomposée, qu'il se forme de l'acide chlorhydrique et que l'oxigène de l'eau se porte sur la matière colorante pour la décomposer : dans ce cas, l'action du chlore serait comparable à celle de l'oxigène. Depuis les belles expériences de Berthollet, les tissus qui sont destinés à recevoir les matières colorantes sont, dans le plus grand nombre de cas, blanchis par le chlore.

L'acide sulfureux exerce sur les matières colorantes une action dont les arts tirent le plus grand parti; cet agent, en effet, détruit ordinairement les matières colorantes, sans altérer le tissu. L'acide sulfureux est surtout employé pour blanchir la soie et la laine. Souvent l'acide sulfureux agit en enlevant l'oxigène; souvent aussi il se combine avec la matière colorante et forme une combinaison incolore. On peut admettre aussi que l'acide sulfureux décompose l'eau, s'empare de l'oxigène, tandis que l'hydrogène de l'eau, s'unissant à la matière colorante, forme un hydrure qui est incolore. Tout le monde sait qu'on enlève sur le linge les taches de fruits en employant l'acide sulfureux; dans ce cas, il faut

avoir le soin de laver le linge pour dissoudre l'acide sulfurique produit qui, à la longue, pourrait détruire les fibres du tissu.

Un certain nombre de corps avides d'oxigène décolorent les matières colorantes, en opérant sur elles une modification assez faible pour que ces substances puissent reprendre immédiatement leur coloration primitive, lorsqu'on les expose à l'air. Nous citerons ici, comme agents de décoloration, l'hydrogène, l'acide sulfhydrique, le sulfhydrate d'ammoniaque, les sulfures alcalins, le protoxide de fer, etc. On peut admettre que les corps précédents, qui ont une grande affinité pour l'oxigène, décomposent l'eau, absorbent l'oxigène, tandis que l'hydrogène de l'eau se combine avec la matière colorante. Quelques chimistes pensent, au contraire, que les matières colorantes, sous l'influence des corps que nous venons de citer, éprouvent une véritable désoxigénation.

Nous citerons ici une expérience très remarquable rapportée par M. Persoz, et qui fait entrevoir un des rôles les plus importants des végétaux. Lorsqu'on plonge une balsamine dans une dissolution d'une matière colorante, elle décolore, au moyen de ses racines, la matière colorante : on voit alors circuler dans les vaisseaux capillaires de la plante un liquide incolore; mais lorsque le liquide arrive aux pétales de la fleur, il reprend immédiatement sa coloration première. On peut donc considérer les racines d'une plante comme formant un appareil de réduction, tandis que les pétales des fleurs opèrent de véritables combustions.

Pour retirer d'un végétal des principes incolores qui peuvent ensuite se colorer à l'air, on épuise par des dissolvants la matière tinctoriale, et l'on engage la substance colorante en combinaison avec l'acide de plomb, qui forme avec cette base un véritable sel insoluble dans l'eau ; ce sel est décomposé par l'acide sulfhydrique qui, en s'emparant de l'oxide de plomb, désoxide en même temps la matière colorante; la liqueur peut alors par l'évaporation abandonner des cristaux incolores qui, sous l'influence de l'oxigène ou des corps oxidants, reproduisent la coloration des substances tinctoriales dont on les a extraites.

Les tissus absorbent les corps colorés; c'est sur ce principe qu'est fondé l'*art de la teinture :* il se fait entre la matière colorante et le tissu une espèce de combinaison qui diffère des combinaisons chimiques, car elle n'est pas en proportion définie.

Les matières colorantes n'ont pas une égale affinité pour les tissus. Les tissus qui absorbent le plus facilement les principes colorés sont en général de nature animale, tels que la laine et la soie. Le coton, le chanvre et le lin paraissent avoir moins d'affinité pour les matières colorantes.

Quant à la composition des matières colorantes, elle est assez variable. quelques unes sont formées seulement de carbone, d'oxigène et d'hydrogène; d'autres contiennent de l'azote. On cite plusieurs substances colo-

rantes qui peuvent être représentées par du carbone et de l'eau. Exemples :

L'euxanthone.	$C^{40}H^{12}O^{12}$.
La chrysorhamnine	$C^{23}H^{11}O^{11}$.
Le jaune de carthame	$C^{16}H^{10}O^{10}$.
L'alizarine.	$C^{30}H^{8}O^{8}$.
L'hématéine.	$C^{16}H^{6}O^{6}$.
La gentianine	$C^{14}H^{5}O^{5}$.

INDIGO BLEU. $C^{16}H^{5}AzO^{2}$.

On extrait l'indigo de plantes appartenant au genre *Indigofera*, cultivées en Chine, au Japon, aux Indes, en Egypte, en Amérique.

L'*indigofera tinctoria* est le plus riche en matière colorante, mais il donne un indigo peu estimé. On peut extraire de l'*indigofera disperma* un indigo de bonne qualité; mais c'est de l'*indigofera argentea* qu'on retire le plus bel indigo. On trouve aussi l'indigo dans le pastel (*isatis tinctoria*) et dans le *polygonum tinctorium*.

L'indigo n'existe jamais dans la plante à l'état bleu, mais dans un état de modification que nous examinerons plus loin sous le nom d'*indigo blanc*. Pour extraire l'indigo, on fauche la plante à 10 ou 15 centim. de terre lorsqu'elle est en pleine fleur, et on la fait macérer dans l'eau pendant douze heures environ; il s'établit dans la masse une espèce de fermentation qui détermine la séparation d'une écume d'un bleu cuivré; on soutire alors la liqueur dans une cuve où se trouve une roue à palettes; la liqueur laisse déposer, sous l'influence de l'air, une grande quantité d'indigo bleu qui augmente encore par l'addition d'une certaine quantité de chaux; on jette l'indigo sur des toiles et on le comprime en pains de 95 gram. environ.

On trouve dans le commerce des indigos qui portent des noms différents, selon leur pureté et les soins apportés dans leur préparation : le plus estimé est l'*indigo flore de Guatimala;* il est plus léger que l'eau, et, d'après les analyses de M. Chevreul, il contient 45 p. 100 d'indigo pur. On a donné à l'indigo chimiquement pur le nom d'*indigotine*.

Pour préparer l'indigotine, on soumet l'indigo du commerce à la distillation : l'indigotine se volatilise et forme des aiguilles d'un bleu pourpré présentant la forme de prismes à six pans. On peut encore obtenir l'indigotine pure, comme l'a conseillé M. Fritzsche, en introduisant dans un grand flacon bouché à l'émeri 20 gram. d'indigo pulvérisé que l'on mêle avec 200 gram. d'une dissolution concentrée de soude; on ajoute au mélange de l'alcool à 75° saturé de glucose, de manière à remplir entièrement le flacon. L'indigo se dissout peu à peu en se transformant en indigo blanc : on décante la liqueur claire et on l'expose à l'air; bientôt l'indigo blanc s'oxide et se change en indigotine qui forme

un dépôt cristallin qu'on lave à l'alcool, puis à l'eau. M. Fritzsche a retiré par cette méthode 60 gram. d'indigotine de 180 gram. d'indigo du commerce.

L'indigotine est inaltérable à l'air, inodore et insipide, insoluble dans l'eau et l'éther; elle se dissout en petite quantité dans l'alcool et se volatilise sans décomposition lorsqu'on la jette sur une lame métallique préalablement chauffée. L'indigotine pure a pour formule $C^{16}H^5AzO^2$. Nous devons faire remarquer ici que l'indigotine est isomérique avec le cyanure de benzoïle $C^{14}H^5O^2,C^2Az$.

Lorsqu'on soumet l'indigotine à l'action de l'acide sulfurique, elle donne naissance à trois acides doubles; le plus important de ces acides est l'*acide sulfindigotique* ou *sulfindylique*, qui est employé dans la teinture. L'acide sulfindigotique est presque toujours accompagné d'un autre acide, qui a été nommé *acide sulfopurpurique*.

Les alcalis altèrent profondément l'indigotine. Lorsqu'on fait bouillir l'indigo avec une dissolution concentrée de potasse, l'eau de la potasse est décomposée, son oxigène agit sur une partie de l'indigo, pour le transformer en une substance que l'on a nommée *isatine*, et l'hydrogène de l'eau se porte sur une autre partie de l'indigo pour le transformer en indigo blanc. Si l'on continue à chauffer l'indigo avec un excès de potasse, il se dégage de l'hydrogène, et l'indigo se transforme en un acide azoté que M. Fritzsche a nommé *acide anthranilique*, et qui, sous l'influence d'une température plus élevée, se dédouble lui-même en acide carbonique et en *aniline*. M. Gerhardt a prouvé que lorsqu'on chauffe l'indigo brut avec de la potasse, on donne naissance à du valérianate de potasse.

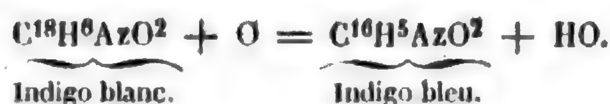
Les corps désoxidants exercent sur l'indigo une action dont la pratique tire un grand profit; ils décomposent l'eau, absorbent l'oxigène, mettent à nu de l'hydrogène, qui se combine à l'indigo bleu et le transforme en indigo blanc soluble dans l'eau, qui peut, sous l'influence de l'oxigène de l'air, régénérer de l'indigo bleu.

Les corps qui opèrent la transformation de l'indigo bleu en indigo blanc sont principalement le soufre, le phosphore, le zinc, l'antimoine, le sulfure d'arsenic, les sulfites, les sulfures alcalins, les protoxides de fer, d'étain, etc. C'est sur cette propriété remarquable qu'est basée la teinture en bleu par l'indigo. Ainsi la cuve au vitriol est une préparation dans laquelle l'indigo est mis en présence du protoxide de fer et se transforme en indigo blanc. On la prépare ordinairement en traitant une partie d'indigo en poudre par 3 parties de chaux, 2 parties de sulfate de fer et 150 parties d'eau.

Certains corps organiques peuvent aussi transformer l'indigo bleu en indigo blanc : tels sont le moût de raisin, la gomme, les sucres, le tannin, la garance, le son, l'urine putréfiée, etc.

INDIGO BLANC. $C^{16}H^{6}AzO^{2}$.

La composition de l'indigo blanc a été déterminée par M. Dumas. On voit que l'indigo blanc ne diffère de l'indigo bleu que par 1 équivalent d'hydrogène qu'il contient en plus : aussi, sous l'influence de l'oxigène, l'indigo blanc peut-il régénérer facilement l'indigo bleu :



$$\underbrace{C^{18}H^{6}AzO^{2}}_{\text{Indigo blanc.}} + O = \underbrace{C^{16}H^{5}AzO^{2}}_{\text{Indigo bleu.}} + HO.$$

M. Dumas prépare l'indigo blanc en plaçant dans un petit tonneau d'environ 100 litres de capacité 1 demi-kilogr. d'indigo, 1 kilogr. de sulfate de fer et 1 kilogramme et demi de chaux ; le tonneau est ensuite rempli d'eau chaude, on l'agite et on le ferme hermétiquement. Au bout de deux jours, le protoxide de fer éliminé par la chaux a transformé complétement l'indigo bleu en indigo blanc ; on siphonne la liqueur claire dans un flacon contenant du gaz acide carbonique, et dans l'eau contenant assez d'acide chlorhydrique et d'acide sulfureux pour sursaturer la chaux. Au contact des deux liquides l'indigo blanc se précipite en flocons qu'on lave promptement, d'abord avec de l'eau saturée d'acide sulfureux, et ensuite avec de l'eau pure ; on dessèche ensuite l'indigo blanc sous le récipient de la machine pneumatique en rendant, au lieu d'air, de l'acide carbonique ou de l'hydrogène.

L'indigo blanc, ainsi préparé, est solide, cristallin, soyeux, plus dense que l'eau, inodore, insipide, sans action sur le tournesol, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Sous l'influence de l'oxigène, il passe rapidement au bleu. L'acide sulfurique fumant le dissout en se colorant en pourpre. L'acide azotique le colore d'abord en bleu et le décompose ensuite.

Il se combine avec l'ammoniaque, la potasse, la soude, la baryte, la chaux, la magnésie, et forme avec ces bases des sels solubles dans l'eau, qui sont jaunes et que l'air bleuit avec une grande facilité ; les sels de peroxide de fer, le peroxide de mercure et de cuivre, d'argent, d'or, transforment l'indigo blanc en indigo bleu.

L'indigo blanc peut être considéré comme un acide très faible ; car tous les acides, même l'acide carbonique, le séparent de ses combinaisons avec les bases.

Action de l'acide sulfurique sur l'indigo.

Les combinaisons qui prennent naissance dans l'action de l'acide sulfurique sur l'indigo ont surtout été examinées par M. Berzélius, et récemment par M. Dumas.

Les combinaisons d'acide sulfurique et d'indigo varient suivant les

proportions d'acide sulfurique employé. On sait que l'indigo se dissout avec d'autant plus de facilité dans l'acide sulfurique, que cet acide est plus concentré; mais l'acide sulfurique de Nordhausen $(SO^3)^2,HO$ dissout l'indigo beaucoup plus facilement que l'acide du commerce SO^3,HO : et l'indigo n'est plus soluble dans un acide sulfurique qui contient la moitié de son poids d'eau.

Lorsque le poids de l'acide sulfurique employé n'est pas cinq fois plus fort que celui de l'indigo, et que le contact des deux corps n'a pas été suffisamment prolongé, il se forme un composé connu sous le nom de *pourpre d'indigo* ou d'*acide sulfopurpurique*, qui a pour formule $C^{16}H^5AzO^2,SO^3$.

Si l'on emploie, au contraire, 15 à 20 parties d'acide du commerce, ou 8 à 10 parties d'acide sulfurique fumant, il se forme du *carmin d'indigo* qui a pour formule $C^{16}H^5AzO^2,(SO^3)^2$.

Lorsqu'on a fait réagir sur de l'indigo de l'acide sulfurique fumant, il se produit toujours, d'après M. Berzélius, un troisième acide qu'il a nommé *acide hyposulfindigotique*.

Pour préparer en grand l'acide sulfindigotique, on traite l'indigo du commerce par 8 fois son poids d'acide sulfurique préalablement débarrassé d'acide azotique, et l'on expose le mélange pendant deux ou trois jours à une température de 50 à 60°; dans ce cas, l'indigo entre en dissolution dans l'acide sulfurique et produit de l'acide sulfindigotique. Si l'on traite cet acide par l'acétate de potasse, on forme du sulfindigotate de potasse insoluble dans un excès d'acétate et qui se précipite; on lave le précipité avec une eau qui contient de l'acétate de potasse en dissolution. Pour enlever l'excès d'acétate, on emploie l'alcool, qui dissout l'acétate et précipite le sulfindigotate de potasse. Ce sel a pour formule $KO,C^{16}H^4AzO,(SO^3)^2$. On peut comparer l'acide sulfindigotique à l'acide sulfovinique; on voit en effet que l'indigo, semblable à l'alcool, perd 1 équivalent d'eau sous l'influence de l'acide sulfurique, et se combine ensuite avec 2 équivalents de cet acide pour former un acide double.

L'acide sulfindigotique sert de base à la préparation qui porte dans les arts le nom de *bleu de Saxe*. Pour obtenir l'acide sulfindigotique à l'état de liberté, on traite le sulfo-indigotate de plomb par l'acide sulfhydrique. L'acide sulfo-indigotique reste en dissolution dans l'eau : cette liqueur est jaune et se colore en bleu par le contact de l'air; on peut l'employer comme un excellent réactif pour reconnaître la présence de l'oxigène dans un mélange gazeux.

L'acide sulfopurpurique peut être préparé en traitant l'indigo par 5 parties d'acide sulfurique ordinaire : on obtient alors une liqueur dont la teinte est pourpre; on l'étend d'eau et l'on précipite ainsi de l'acide sulfopurpurique qu'on lave avec de l'eau contenant de l'acide chlorhy-

drique jusqu'à ce que l'eau ne contienne plus d'acide sulfurique. L'acide sulfopurpurique est soluble dans l'eau pure, mais insoluble dans l'eau acidulée. Il se combine avec les alcalis et forme des sels qui présentent une belle coloration pourpre.

Dans l'application de l'indigo à la teinture, pour obtenir ce que l'on appelle le *sulfate d'indigo*, on verse sur 1 kil. d'indigo finement pulvérisé un mélange de 1 kil. d'acide sulfurique de Nordhausen et de 1 kil. d'acide sulfurique ordinaire; on abandonne le mélange pendant quarante-huit heures, on le chauffe au bain-marie, puis on y ajoute assez d'eau pour que la liqueur marque 18° Baumé.

Le sulfate d'indigo est donc un mélange d'acide sulfo-indigotique et d'acide sulfopurpurique.

ISATINE. $C^{16}H^5AzO^4$.

Lorsqu'on soumet l'indigo à l'action de l'acide azotique ou de l'acide chromique, on le transforme en une belle substance cristalline qui a reçu le nom d'isatine (M. Laurent).

Pour préparer l'isatine avec facilité, on traite par 600 ou 700 grammes d'acide azotique 1 kil. d'indigo du commerce que l'on a préalablement réduit en poudre et mis ensuite en suspension dans une petite quantité d'eau ; on chauffe la liqueur avec précaution jusqu'à ce qu'elle soit décolorée : si à ce moment on l'étend d'une grande quantité d'eau, elle laisse déposer l'isatine par le refroidissement. L'eau mère est reportée sur le résidu, par une nouvelle ébullition elle se sature d'une nouvelle quantité d'isatine qu'elle laisse cristalliser en se refroidissant : les cristaux d'isatine sont lavés à l'eau faiblement ammoniacale et ensuite à l'alcool. 1 kil. d'indigo donne jusqu'à 180 grammes d'isatine.

L'isatine cristallise en beaux prismes brillants d'un rouge brun; elle est inodore, inaltérable à l'air, fusible; elle se volatilise sans éprouver de décomposition lorsqu'on la chauffe rapidement sur une lame de platine.

L'isatine a pour formule $C^{16}H^5AzO^4$; elle contient donc 2 équivalents d'oxigène de plus que l'indigo bleu. En donnant la composition de l'indigotine, nous avons fait remarquer que ce corps pouvait être représenté dans sa composition par du cyanure de benzoïle; l'isatine peut être représentée elle-même par du cyanure de salicyle $C^{14}H^5O^4,C^2Az$. Aussi quelques chimistes placent-ils l'isatine dans la série salicylique.

L'isatine peut, sous l'influence de la potasse, se combiner à 1 équivalent d'eau et se transformer en acide *isatinique* ou *isatique*, qui a pour formule $C^{16}H^6O^5Az,HO$.

Le chlore agit vivement sur l'isatine et produit, par substitution, des composés chlorés qui présentent la plus grande analogie avec l'isatine.

Le premier corps qui se forme sous cette influence a reçu le nom d'*isatine monochlorurée ;* il a pour formule $C^{16}H^4ClAzO^4$. Il cristallise en prismes quadrilatères d'un jaune rouge et d'une saveur amère ; il se prête à toutes les réactions qui caractérisent l'isatine et donne naissance à des produits correspondants. Ainsi la potasse peut hydrater la chlorisatine et la transformer en acide chlorisatique qui a pour formule $C^{16}H^5ClAzO^5,HO$.

La chlorisatine, sous l'influence du chlore, perd un second équivalent d'hydrogène en gagnant 1 équivalent de chlore, et se transforme en *bichlorisatine* $C^{16}H^3Cl^2AzO^4$ qui cristallise en petites aiguilles jaunes d'un grand éclat, et qui, comme les corps précédents, s'hydrate sous l'influence de la potasse, et produit l'*acide bichlorisatique* $C^{16}H^4Cl^2AzO^5,HO$.

En décomposant par la potasse la chlorisatine et la bichlorisatine, M. Hofmann a pu produire l'*aniline chlorée* et l'*aniline bichlorée*. On obtient encore la chlorisatine et la bichlorisatine en soumettant à l'influence du chlore l'indigo en suspension dans l'eau.

Le brome donne avec l'isatine des phénomènes de substitution qui rappellent ceux que nous venons d'examiner ; on obtient ainsi la *bromisatine* et la *bibromisatine*.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution d'isatine dans la potasse, on obtient un sel cristallisé en larges lames, et que l'on a nommé *isatosulfite de potasse :* ce sel a pour formule $KO,C^{16}H^5AzO^4,(SO^2)^2,4HO$. Les acides décomposent ce sel et reproduisent de l'isatine et de l'acide sulfureux. L'isatosulfite d'ammoniaque se produit dans les mêmes circonstances que le sel de potasse.

L'ammoniaque, mise en présence de l'isatine, donne naissance à une série de composés qui présentent une grande analogie avec les amides.

Ces composés, que l'on peut appeler *ammoniaco-isatiniques*, reproduisent de l'ammoniaque et de l'isatine lorsqu'on les soumet à l'action des acides ou des alcalis.

IMÉSATINE. $C^{16}H^5AzO^2,AzH$.

L'imésatine s'obtient en saturant d'isatine l'alcool absolu et bouillant, ajoutant à la dissolution un excès d'isatine pulvérisée et faisant passer dans la dissolution chaude du gaz ammoniac sec. L'imésatine se dépose en prismes droits, à base rectangulaire, incolores, inodores, insolubles dans l'eau et l'éther, assez solubles dans l'alcool bouillant. L'action de l'ammoniaque sur l'isatine chlorée, donne l'*imésatine chlorée* $C^{16}H^5ClAz^2O^2$.

IMASATINE. $C^{32}H^{10}Az^2O^6,AzH$.

On obtient l'imasatine en faisant bouillir une dissolution d'isatine dans

l'ammoniaque. L'imasatine est un corps jaune grisâtre, tirant souvent sur le brun ou le verdâtre, insoluble dans l'eau et dans l'éther, peu soluble dans l'alcool bouillant. M. Laurent a obtenu l'imasatine bichlorée et l'imasatine quadrichlorée.

ACIDE ISAMIQUE. $C^{32}H^{10}Az^2O^6,AzH^3$.

Cet acide se produit par l'évaporation de l'isatinate d'ammoniaque: il se forme de l'isamate d'ammoniaque qu'on dissout dans l'alcool bouillant; la dissolution, traitée par l'acide chlorhydrique, donne l'*acide isamique* qui cristallise en tables rhombes ou hexagonales, peu solubles dans l'eau bouillante, assez solubles dans l'éther. Si, dans l'acide isamique, on remplace 2 ou 4 équivalents d'hydrogène par 2 ou 4 équivalents de chlore, on forme un *acide isamique bichloré* et un *acide isamique quadrichloré*.

ISAMIDE. $C^{16}H^5AzO^3,AzH^2$.

L'isamide se produit par la distillation de l'isamate d'ammoniaque. Cette substance est d'un très beau jaune; elle est pulvérulente, inodore, insipide, presque insoluble dans l'éther, très peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau. L'*isamide bichlorée* est une substance jaune, pulvérulente, assez soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau bouillante. L'isamide bichlorée n'est pas le dernier terme de la substitution du chlore à l'hydrogène dans l'isamide : on a obtenu de l'*isamide quadrichlorée*.

ISATIMIDE. $C^{48}H^{15}Az^3O^8(AzH)^2$.

L'ammoniaque anhydre, en réagissant sur l'isatine mélangée à l'alcool absolu ou à l'alcool ordinaire, donne de l'isatimide.

Cette substance est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se forme quelquefois, dans la préparation de ce corps, une autre substance, l'*isatilime* $C^{48}H^{15}Az^3O^{10},AzH$.

ISATHYDE. $C^{16}H^6AzO^4$.

Ce corps est à l'isatine ce que l'indigo blanc est à l'indigo bleu; il diffère de l'isatine par 1 équivalent d'hydrogène. On le prépare en traitant par du sulfhydrate d'ammoniaque une dissolution alcoolique d'isatine; il se précipite du soufre, et il reste dans la liqueur de l'isathyde qui ne tarde pas à se déposer en cristaux lamellaires ou prismatiques. L'isathyde est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool ou l'éther.

Lorsqu'on traite par le sulfhydrate d'ammoniaque la chlorisatine et la bichlorisatine, on obtient l'*isathyde chlorée* et l'*isathyde bichlorée*.

L'isatine, traitée par l'acide sulfhydrique, produit un corps pulvérulent que l'on a nommé *bisulfisathyde*, et qui a pour formule $C^{16}H^6AzO^2S^2$. Ce corps, soumis à l'action d'une dissolution alcoolique de potasse, produit de la sulfisathyde $C^{16}H^6AzO^3S$. L'acide sulfhydrique donne, par son action sur l'isatine chlorée et l'acétine bichlorée, des composés chlorés qui correspondent aux corps précédents.

Lorsqu'on traite la bisulfisathyde par la potasse caustique, on enlève les 2 équivalents de soufre, et l'on produit un corps isomérique avec l'indigo blanc $C^{16}H^6AzO^2$, qui a été nommé *indine*. L'indine est solide, pulvérulente, d'un ton foncé ; lorsqu'on la traite par le brome ou l'acide azotique, elle donne des composés dans lesquels une partie de l'hydrogène est remplacée par du brome ou de l'acide hypo-azotique. Par l'action de la potasse sur la bichlorisathyde, on obtient de la *chlorindine* $C^{16}H^5ClAz^6O^2$, corps pulvérulent, violet, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans la potasse. Le brome, en réagissant sur l'indine, donne de la *bibromindine* $C^{16}H^4Br^2AzO^2$. La bibromindine est une poudre d'un violet noirâtre, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. M. Laurent a obtenu la *nitrindine* en faisant bouillir l'indine avec l'acide azotique.

Sous l'influence de la potasse bouillante, la combinaison d'indine et de potasse fixe de l'eau et se convertit en *hydrindine*, qui cristallise en petits prismes courts, transparents, d'un jaune pâle, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool bouillant.

Lorsqu'on prépare l'hydrindine, la dissolution alcaline d'où l'on a séparé cette substance donne, par l'addition d'un acide, un précipité floconneux jaunâtre qui contient un nouveau corps, la *flavindine*, peu soluble dans l'alcool.

L'isatine n'est pas le seul corps qui prend naissance dans l'action de l'acide azotique sur l'indigo ; on obtient en outre un acide blanc, soluble dans l'eau, volatil, qui produit avec l'oxide de plomb un sel soluble, et qui a été nommé *acide indigotique* ou *anilique*. On trouve enfin dans les eaux mères de l'acide carbazotique.

ACIDE INDIGOTIQUE. $C^{14}H^4AzO^9,HO$.

L'acide indigotique a reçu les noms successifs d'*acide indigotique*, *acide anilique* et *acide nitrosalicylique*. On l'obtient : 1° en introduisant de l'indigo bien pur dans un mélange bouillant de 1 partie d'acide azotique et de 10 à 15 parties d'eau ; 2° en traitant l'acide salicylique par l'acide azotique fumant. L'acide indigotique cristallise en aiguilles jaunâtres, fusibles, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante. Sa dissolution aqueuse se colore en rouge de sang par les persels de fer. Sa saveur est âcre. L'acide azotique le décompose en acide oxalique et en acide carbazotique. Mis en contact avec de l'eau et du zinc

métallique, il donne une solution rouge, d'où se déposent des flocons d'un rouge de sang.

ÉTHER INDIGOTIQUE. $C^4H^5O,C^{14}H^4AzO^9$. — INDIGOTATE DE MÉTHYLÈNE. $C^2H^3O,C^{14}H^4AzO^9$.

L'éther indigotique s'obtient en traitant l'éther salicylique par l'acide azotique fumant (Cahours). Il cristallise en aiguilles jaunâtres. La potasse et la soude caustique dissolvent à froid l'éther indigotique : à la température de l'ébullition, les alcalis le détruisent en régénérant de l'alcool et de l'acide indigotique.

L'*indigotate de méthylène* forme des aiguilles jaunâtres, très peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool bouillant, fusibles à 90°, et volatiles en grande partie sans décomposition. Cet éther présente les caractères d'un acide.

ANILAMIDE. $C^{14}H^6Az^2O^8$.

L'anilamide se produit par l'action de l'ammoniaque sur l'indigotate de méthylène : elle se dissout facilement à froid dans l'ammoniaque, la potasse et la soude. Elle est à peine soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, et très soluble dans l'alcool et l'éther. Sa dissolution aqueuse colore en rouge cerise les sels de peroxide de fer. L'anilamide forme de petits cristaux jaunes, très brillants, volatils en partie sans décomposition.

Action de la potasse sur l'indigo bleu.

L'action d'une solution alcoolique de potasse sur l'indigo bleu produit deux acides, l'*acide anthranilique* et l'*acide chrysanilique*, qui ont été étudiés par M. Fritszche. Si l'on traite l'indigo en poudre fine par de la potasse caustique au creuset d'argent, on obtient, suivant M. Cahours, de l'acide salicylique.

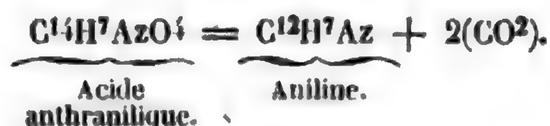
ACIDE ANTHRANILIQUE. $C^{14}H^6AzO^3,HO$.

Cet acide a été découvert par M. Fritszche. Il est isomérique avec la salicylamide.

On produit l'acide anthranilique en traitant à chaud l'indigo par une dissolution concentrée de potasse et en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore. L'indigo disparaît peu à peu; lorsqu'il n'en reste plus que de petites quantités dans la liqueur, on y ajoute du peroxide de manganèse jusqu'à ce qu'elle ne laisse plus déposer d'indigo bleu en se refroidissant : la masse reprise par l'eau est saturée par l'acide sulfurique étendu ; on filtre, on neutralise la liqueur par la potasse, on évapore à

siccité ; le résidu de l'évaporation est repris par l'alcool, qui ne dissout que l'anthranilate de potasse ; ce sel est traité par l'acide acétique qui sépare l'acide anthranilique.

L'acide anthranilique cristallise tantôt en lames brillantes, tantôt en aiguilles à quatre ou six pans ; il est incolore, très soluble dans l'alcool et l'éther. Lorsqu'on le chauffe lentement, il se sublime sans altération ; mais si on le chauffe brusquement, il se dédouble en acide carbonique et en aniline :



$$\underbrace{C^{14}H^7AzO^4}_{\text{Acide anthranilique.}} = \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} + 2(CO^2).$$

L'acide anthranilique, chauffé avec de la chaux, éprouve le même dédoublement.

ACIDE CHRYSANILIQUE. $C^{28}H^{10}Az^2O^5,HO$.

L'acide chrysanilique est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool hydraté ; il se dissout dans la potasse en lui donnant une teinte jaune d'or. Les chrysanilates de plomb et de zinc sont insolubles et d'un beau rouge. Les acides transforment l'acide chrysanilique en acide anthranilique.

CHLORANIL. $C^{24}Cl^8O^8$.

Ce corps a été découvert par M. Erdmann dans les produits de l'action du chlore sur l'indigo. Il peut se former par l'action du chlore sur l'indigo, l'acide phénique, la salicine, le quinon et leurs dérivés.

Le chloranil est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid ; il se dissout dans l'alcool bouillant avec une couleur jaune pâle, cristallise par le refroidissement en paillettes éclatantes qui ressemblent beaucoup à l'iodure de plomb.

Le chloranil se dissout aisément à chaud dans la potasse étendue, en donnant un liquide pourpre qui dépose, par le refroidissement, des prismes pourpres brunâtres d'*acide chloranilique*. Chauffé avec de l'ammoniaque, le chloranil se transforme en *chloranilamide*. La chloranilamide cristallise en petites aiguilles aplaties, couleur châtain, assez brillantes, solubles dans l'eau. La chloranilamide, traitée par les acides concentrés, se change en *chloranilam*.

MATIÈRES COLORANTES DES LICHENS.

ORSEILLE. — TOURNESOL.

Lorsqu'on soumet à la putréfaction, en présence de l'ammoniaque

et de l'air, certains lichens des genres *Variolaria*, *Lecanora*, *Roccella*, *Evernia*, etc., on obtient des substances colorantes qui portent le nom d'*orseille* ou de *tournesol*.

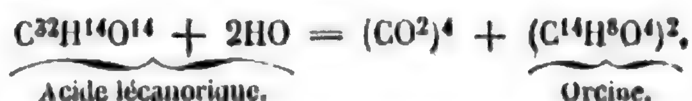
La matière colorante ne préexiste pas dans les lichens ; elle se forme par l'action de l'ammoniaque sur une matière neutre non azotée, l'*orcine*. L'orcine elle-même ne préexiste pas dans les lichens; elle provient de la décomposition, sous l'influence des alcalis, de plusieurs principes incolores et cristallisables contenus dans certaines espèces de lichens. L'*acide lécanorique*, découvert par M. Schunck, donne, sous un grand nombre d'influences, de l'acide carbonique et de l'orcine.

Les composés qui proviennent des lichens ont été étudiés par MM. Robiquet, Liebig, Dumas, R. Kane, Schunck, Rochleder et Heldt, Knopp, Laurent et Gerhardt, Stenhouse, etc.

ACIDE LECANORIQUE, $C^{32}H^{14}O^{14} + 2HO$.

L'acide lécanorique s'obtient en traitant le *lecanora parella* par l'éther; cet acide se dépose de sa solution éthérée à l'état cristallin. On purifie les cristaux en les faisant dissoudre dans l'alcool.

L'acide lécanorique est solide, cristallin, blanc quand il est très pur, soluble dans 250 parties d'eau bouillante, beaucoup plus soluble dans l'alcool et l'éther. Sa dissolution rougit le tournesol. Le perchlorure de fer détermine une coloration pourpre foncé dans une dissolution alcoolique d'acide lécanorique. Soumis à l'action de la chaleur, des acides ou des alcalis concentrés, l'acide lécanorique se dédouble en acide carbonique et en orcine :



$$\underbrace{C^{32}H^{14}O^{14} + 2HO}_{\text{Acide lécanorique.}} = (CO^2)^4 + \underbrace{(C^{14}H^8O^4)^2}_{\text{Orcine.}}$$

Sous l'influence de l'alcool, il se transforme à chaud en *éther lécanorique* $(C^4H^5O)^2,C^{32}H^{14}O^{14}$. Cet éther avait été obtenu par M. Heeren en faisant bouillir l'érythrine avec de l'alcool, et avait été appelé *pseudérythrine*. L'éther lécanorique est très soluble dans l'éther et dans l'alcool; sa solution est neutre au papier. Il est fusible et peut être sublimé sans décomposition. Bouilli avec les alcalis, il dégage de l'alcool et de l'orcine.

M. Schunck a obtenu, avec l'esprit de bois, un éther correspondant au précédent, mais plus soluble dans l'eau.

ACIDE ÉRYTHRIQUE. — ACIDE ÉRYTHRINIQUE.

L'acide érythrique $C^{40}H^{22}O^{20}$ a été découvert par M. Schunck, en traitant le *rocella Montagnei* par de l'eau bouillante ; il se forme un précipité floconneux qui, repris par l'alcool, donne une masse cristalline d'acide

érythrique. M. Stenhouse prépare l'acide érythrique en épuisant le lichen par un lait de chaux.

Cet acide est blanc, cristallin, sans saveur; il est peu soluble dans l'eau : 1 partie d'acide érythrique exige 240 parties d'eau bouillante pour se dissoudre. Il se combine avec toutes les bases. Sa dissolution, traitée par le sous-acétate de plomb, donne un précipité qui a pour formule $(PbO)^4,C^{34}H^{15}O^{11}$. L'acide érythrique donne de l'orcine à la distillation sèche. Mis en ébullition avec l'alcool et l'esprit de bois, il produit deux éthers qui ont pour formules $(C^4H^5O)^2,C^{40}H^{20}O^{18}$ et $(C^2H^3O)^2,C^{40}H^{20}O^{18}$.

L'acide érythrique, traité par l'eau bouillante, donne naissance à deux nouveaux corps, la *picroérythrine* et l'*acide érythrinique*. D'après M. Kane, l'acide érythrique, en s'oxidant, pourrait former deux substances qu'il nomme *amarythrine* et *télérythrine*.

PICROÉRYTHRINE. $C^{20}H^{16}O^2$.

La picroérythrine est incolore, amère, peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante. Elle donne, par l'évaporation, une masse cristalline. Sa solution rougit légèrement le tournesol; elle ne s'altère pas par l'ébullition prolongée avec l'eau et ne produit pas d'éther avec l'alcool. Chauffée dans un petit tube, elle donne un sublimé d'orcine; elle se dissout à froid dans les alcalis. Cette solution rougit promptement à l'air. Bouillie avec un excès de chaux ou de baryte, la picroérythrine se transforme en orcine et en *érythroglucine*.

ÉRYTHROGLUCINE. $C^8H^{10}O^8$.

L'érythroglucine est un corps cristallin, neutre au papier de tournesol, d'une saveur sucrée. L'ammoniaque, le chlorure de chaux, la potasse et le carbonate de potasse sont sans action sur l'érythroglucine. Elle n'est attaquée ni par le brome, ni par l'acide azotique froid. L'acide azotique bouillant la transforme en acide oxalique. Aucune dissolution métallique ne la précipite. Par la distillation sèche, l'érythroglucine produit un liquide empyreumatique accompagné d'une odeur de sucre brûlé.

AMARYTHRINE. — TÉLÉRYTHRINE.

L'amarythrine a une saveur douce et amère. Elle est très soluble dans l'eau, moins dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. Elle se change, par son exposition à l'air, en *télérythrine*, qui est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'éther. La télérythrine est cristalline, neutre aux papiers réactifs; elle se combine avec les oxides métalliques. Par l'ammoniaque, elle devient d'un rouge vineux foncé.

ACIDE ORSELLIQUE.

ACIDE ALPHA-ORSELLIQUE. — ACIDE ALPHA-ORSELLINIQUE. — ACIDE BÉTA-ORSELLIQUE.

L'acide alpha-orsellique $C^{32}H^{14}O^{14}$ s'extrait d'une variété de *roccella tinctoria* venant de l'Amérique du Sud. Pour l'obtenir, on coupe le lichen en petits morceaux et on le fait macérer dans une grande quantité d'eau, avec de la chaux éteinte. Le mélange est ensuite agité et abandonné à lui-même. La liqueur étant décantée, on épuise le résidu par une nouvelle quantité de lait de chaux ; le sel de chaux ainsi obtenu est décomposé par l'acide chlorhydrique, qui précipite l'acide alpha-orsellique sous forme d'un dépôt gélatineux qu'on purifie ensuite en le décolorant par le charbon animal et en le faisant cristalliser dans l'alcool. Cet acide est presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool et l'éther. Il forme avec les alcalis et les terres alcalines des sels cristallisables. Sa réaction la plus caractéristique consiste dans la coloration rouge foncée qui apparaît instantanément lorsqu'on le traite par une solution de chlorure de chaux. Cette coloration passe rapidement au brun et disparaît ensuite.

Une solution d'acide orsellique dans l'ammoniaque, exposée à l'air, prend une belle teinte rouge qui se fonce de plus en plus et devient violette. Par la distillation sèche, l'acide alpha-orsellique donne une huile empyreumatique et de l'orcine.

En neutralisant l'acide alpha-orsellique avec de la chaux ou de la baryte, et faisant bouillir la liqueur jusqu'à ce que l'acide soit entièrement dissous, il se dégage de l'acide carbonique et on obtient un nouvel acide, l'*acide alpha-orsellinique* $C^{16}H^{8}O^{8}$, qui cristallise en prismes d'une saveur amère, plus solubles dans l'eau que ceux d'acide alpha-orsellique, très solubles dans l'alcool : leur solution aqueuse donne de l'acide carbonique et de l'orcine lorsqu'on la fait boullir. M. Stenhouse a obtenu l'*éther orsellinique* $C^{4}H^{5}O,C^{16}H^{7}O^{7}$ par l'éthérification de l'acide orsellinique.

Acide béta-orsellique. On retire cette substance du *Roccella tinctoria* provenant du cap de Bonne-Espérance. L'acide béta-orsellique $C^{34}H^{16}O^{15}$ est soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

ROCCELLINE. $C^{18}H^{8}O^{7}$.

La roccelline se trouve dans le résidu épuisé par l'eau bouillante qui a servi à la préparation de l'acide béta-orsellique. Elle est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther ; elle possède les caractères d'un acide faible. Le chlorure de chaux lui communique une teinte d'un vert jaunâtre. L'acide azotique la convertit à chaud en acide oxalique.

ACIDE ÉVERNIQUE. — ACIDE ÉVERNINIQUE.

M. Stenhouse a retiré de l'*evernia prunastri* deux acides, l'*acide évernique* et l'*acide usnique.*

L'acide évernique $C^{36}H^{16}O^{14}$ est insoluble dans l'eau froide, à peine soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Par la distillation sèche, il donne une huile empyreumatique et de l'orcine qui se sublime.

L'acide évernique, dissous dans un léger excès de potasse et soumis à l'ébullition, donne un nouvel acide qui a reçu le nom d'*acide éverninique* $C^{18}H^{10}O^{8}$. L'acide éverninique est inodore, insipide, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa dissolution ammoniacale ne se colore pas à l'air : M. Stenhouse a obtenu l'*éther éverninique* $C^{4}H^{5}O,C^{18}H^{9}O^{7}$.

ORCINE. $C^{14}H^{8}O^{4},2HO$.

Pour obtenir l'orcine, on fait bouillir l'acide lécanorique avec un excès de baryte qui le transforme en orcine et en acide carbonique. L'excès de baryte est ensuite précipité par l'acide carbonique. L'orcine, qui cristallise en premier lieu, est toujours colorée; on la purifie en la faisant bouillir avec de l'alumine et de l'oxide de fer.

M. Stenhouse emploie, au lieu de baryte, un lait de chaux pour la préparation de l'orcine.

L'orcine est isomère de la saligénine; elle cristallise en gros prismes quadrangulaires réguliers, légèrement colorés, solubles dans l'eau et l'alcool, d'une saveur sucrée. Elle entre en fusion à 100°, et distille à 287°. La densité de sa vapeur a été déterminée par M. Dumas : elle est de 5,7. Sa dissolution est précipitée en rouge foncé, tirant sur le noir, par le perchlorure de fer; elle forme avec l'oxide de plomb un composé qui a pour formule $(PbO)^{5},C^{14}H^{8}O^{4}$.

Le chlore agit sur l'orcine et produit un composé cristallisable, fusible, volatil en partie, rougissant le tournesol et se dissolvant dans les alcalis (Schunck). Le brome donne avec l'orcine un composé bromé, la *bromorcine* $C^{14}H^{5}Br^{3}O^{4}$, cristallisable en aiguilles soyeuses. La bromorcine se dissout dans la potasse en se colorant en brun violacé très foncé. La bromorcine est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle est très fusible et se décompose à la distillation en donnant de l'acide bromhydrique et laissant beaucoup de charbon.

Lorsqu'on expose l'orcine à l'action de l'ammoniaque et de l'oxigène, elle se transforme en une matière colorante appelée *orcéine* $C^{14}H^{7}AzO^{6}$.

ORCÉINE. $C^{14}H^{8}AzO^{6}$.

L'orcéine est incristallisable ; elle se dissout dans les alcalis fixes en produisant une couleur rouge violacée ; sa dissolution dans l'ammoniaque est d'une couleur pensée très riche. Les acides séparent l'orcéine de sa combinaison avec les alcalis; elle est très soluble dans l'alcool qu'elle colore en écarlate. Le sulfhydrate d'ammoniaque détruit la couleur de la dissolution ammoniacale ou alcaline d'orcéine, et donne un liquide brun noirâtre qui redevient rouge à l'air.

L'orcéine, mise en contact avec le chlore, donne la *chlororcéine*, qui est soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau ammoniacale qu'elle colore en brun.

ACIDE USNIQUE. $C^{38}H^{17}O^{14}$. — BÉTA-ORCINE. $C^{38}H^{24}O^{10}$.

L'acide usnique provient du traitement par l'éther des différentes espèces d'*Usnea*. Il forme des cristaux prismatiques d'une couleur jaune de soufre, fusibles à 200° en un liquide jaune transparent, résinoïde. Ces cristaux sont cassants et produisent par la pulvérisation une poudre électrique. L'acide usnique est très soluble dans l'éther bouillant, à peine soluble dans l'alcool, soluble dans l'essence de térébenthine bouillante. Les sels neutres hydratés que cet acide forme avec les alcalis sont incolores, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool.

Lorsqu'on soumet l'acide usnique à la distillation sèche, on obtient des cristaux jaunes, et une liqueur brune, résineuse qui passe dans le récipient. Cette liqueur, traitée par l'eau bouillante, donne une nouvelle quantité d'une substance identique avec les cristaux qui se sont sublimés. On purifie les cristaux par l'expression entre des feuilles de papier. Ils constituent la *béta-orcine* $C^{38}H^{24}O^{10}$ (Stenhouse).

La béta-orcine se distingue de l'orcine ordinaire par la forme de ses cristaux, qui sont des prismes terminés par des pyramides tronquées elles-mêmes par de nombreuses facettes. Elle n'est pas aussi soluble dans l'eau froide que l'orcine ordinaire; elle est soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther.

La béta-orcine est neutre aux papiers réactifs ; sa saveur est un peu sucrée; elle se sublime sans laisser de résidu. Avec l'ammoniaque, la béta-orcine se colore promptement en rouge de sang. La béta-orcine produit, avec la potasse caustique ou le carbonate de potasse, une matière colorante pourpre d'une teinte très riche. Le chlorure de chaux produit, avec la béta-orcine, une coloration d'un rouge de sang, tandis que l'orcine ordinaire donne une coloration d'un rouge violet. A 100°, les cristaux de béta-orcine perdent de l'eau sans se fondre.

EXAMEN CHIMIQUE DE L'ORSEILLE DU COMMERCE

ACIDE ÉRYTHROLÉIQUE. — AZOÉRYTHRINE.

L'orseille du commerce contient, suivant M. Kane, outre l'orcéine, deux autres matières, l'*acide érythroléique* et l'*azoérythrine.*

L'azoérythrine est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther; soluble dans les alcalis, qu'elle colore en rouge vineux.

L'acide érythroléique est soluble dans l'alcool et dans l'éther, presque insoluble dans l'eau, soluble dans les liqueurs alcalines : il est d'une couleur pourpre.

ACIDE CÉTRARIQUE. — ACIDE LICHENSTÉARIQUE.

MM. Knop et Schnedermann ont trouvé deux acides particuliers dans le lichen d'Islande.

L'acide cétrarique $C^{34}H^{16}O^{15}$ se présente en aiguilles extrêmement ténues, d'un blanc éclatant, d'une saveur franchement amère, presque insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther et très solubles dans l'alcool bouillant.

L'acide lichenstéarique $C^{29}H^{25}O^{6}$ est un acide gras inodore, d'une saveur âcre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, surtout à chaud. Il fond à 120° environ et donne une huile limpide qui se concrète par le refroidissement en une masse cristalline

TOURNESOL.

Le tournesol, qui est employé par les chimistes pour constater la présence des acides et des bases, se forme, comme nous l'avons dit, dans l'action de l'oxigène et de l'ammoniaque sur les lichens. Les corps qui se trouvent dans le tournesol paraissent résulter d'une action prolongée de l'oxigène et de l'ammoniaque sur l'orcine; car on n'y retrouve plus d'acides lécanorique et érythrique, ni même d'orcéine.

M. R. Kane, qui a publié un travail fort étendu sur les matières colorantes que l'on peut extraire du tournesol, admet que le tournesol en pain contient les matières colorantes suivantes :

Azolitmine	$C^{18}H^{10}AzO^{10}$
Spaniolitmine	$C^{18}H^{7}O^{16}$.
Erythroléine	$C^{26}H^{22}O^{4}$.
Erythrolitmine	$C^{28}H^{23}O^{18}$.

L'*azolitmine* constitue en grande partie le tournesol; elle est azotée.

Les corps que l'on extrait du tournesol sont rouges, mais bleuissent sous l'influence des alcalis, de la chaux, de l'ammoniaque, etc. Lors-

qu'on sature ces bases par un acide, les matières colorantes reprennent leur couleur rouge naturelle.

M. Gelis a soumis récemment le tournesol à une nouvelle analyse, et en employant des procédés différents de ceux de M. R. Kane, il a pu retirer des substances nouvelles.

On donne le nom de *tournesol en drapeaux* à des lambeaux de toile qui sont imprégnés d'une matière colorante bleue que l'on obtient au moyen de la morelle. Cette matière colorante est tout à fait distincte de celle obtenue avec les lichens; elle rougit bien par les acides, mais n'est pas ramenée au bleu par l'ammoniaque.

MATIÈRE COLORANTE DU BOIS DE CAMPÊCHE.

HÉMATINE OU HÉMATOXYLINE. $C^{16}H^{7}O^{6}$.

La matière colorante du bois de Campêche, découverte récemment par M. Chevreul, a été examinée par M. O.-L. Erdmann.

L'extrait aqueux de bois de Campêche, traité par l'alcool ou par l'éther, leur abandonne une matière à peine colorée, qui a reçu le nom d'*hématoxyline;* cette substance peut, sous l'influence simultanée de l'oxigène et de l'ammoniaque, se transformer en une matière colorante, l'*hématéine.*

L'hématoxyline, que l'on nomme souvent *hématine*, est soluble dans l'alcool et l'éther. Si on l'expose à l'action de la lumière solaire dans un vase de verre fermé, elle se colore en rouge du côté tourné vers la lumière, surtout lorsqu'elle est à l'état pulvérulent. L'hématoxyline donne de belles couleurs sous l'influence simultanée des bases énergiques, surtout des alcalis et de l'oxigène de l'air. La saveur de l'hématoxyline est légèrement sucrée. Cette matière ne se dissout que lentement dans l'eau froide; elle se dissout en très grande quantité dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement en prismes tétraèdres rectangulaires.

La baryte précipite l'hématine de sa dissolution et donne un précipité blanc bleuâtre qui passe au violet, puis au brun par le contact de l'air. L'acétate de plomb forme avec l'hématine un précipité blanc qui, par le contact de l'air, se colore rapidement en bleu. En traitant l'hématate de plomb par de l'acide sulfhydrique, on obtient de l'hématine qui est presque incolore. Les acides, à l'exception de ceux qui sont doués d'un pouvoir oxidant énergique, n'exercent que peu d'action sur cette substance. L'acide sulfurique étendu produit une couleur rouge jaunâtre qui devient jaune par l'addition de l'eau. L'acide chlorhydrique colore la liqueur en rouge pourpre. L'acide azotique très étendu rougit la dissolution d'hématine. S'il est concentré, il décompose la matière colorante et produit de l'acide oxalique.

Un kilogramme d'extrait aqueux de bois de Campêche donne environ 125 grammes d'hématine cristallisée. L'hématine cristallisée a pour for-

mule $C^{16}H^7O^6,3HO$. En la desséchant, elle devient $C^{16}H^7O^6,HO$, puis $C^{16}H^7O^6$.

Lorsque l'hématine est soumise à l'influence simultanée de l'ammoniaque et de l'oxigène, elle se transforme en un corps qui a été nommé *hématéine* et qui a pour formule $C^{16}H^6O^6$. L'hématine, en se transformant en hématéine, perd donc simplement 1 équivalent d'hydrogène.

L'hématéine est cristalline, d'un noir violacé, à reflet métallique; elle colore l'eau en pourpre très foncé; l'acide acétique la précipite de sa dissolution aqueuse; l'acide sulfhydrique la ramène à l'état d'hématine. L'hématéine se dissout dans l'alcool en donnant une liqueur colorée en brun rouge; elle est soluble en petite quantité dans l'éther et colore ce liquide en jaune de succin.

L'hématéine produit, avec l'ammoniaque, une combinaison très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, qui se décompose à 100° en dégageant de l'ammoniaque.

MATIÈRES COLORANTES DE LA GARANCE.

Les chimistes ne sont pas d'accord sur le nombre des matières colorantes qu'on peut extraire de la garance. Quelques uns pensent que les différentes teintes que présente la garance proviennent de la modification d'un même principe; les autres admettent, au contraire, dans la garance, l'existence de plusieurs matières colorantes différentes.

Dans un travail remarquable publié sur le développement de la garance, M. Decaisne a démontré que tant que la racine de garance n'est pas séparée de la tige, elle ne contient pas de matière colorante rouge, mais elle est remplie d'un liquide jaunâtre qui est d'autant plus foncé et d'autant plus abondant que l'âge de la plante est plus avancé; mais dès que la racine est coupée, le liquide se trouvant soumis à l'influence de l'air, se trouble, devient granuleux et se colore en rouge. Cette observation intéressante semble démontrer que toutes les substances que l'on extrait de la garance ne préexistent réellement pas dans cette racine, mais qu'elles résultent de l'oxidation d'une substance première qui est jaune.

Parmi les chimistes qui se sont occupés de l'étude chimique de la garance, nous citerons particulièrement MM. Kuhlmann, Robiquet, Colin, Gaultier de Claubry, Persoz, Girardin, Runge et Schiel.

M. Kuhlmann a extrait de la garance une matière colorante jaune qu'il a appelée *xanthine*. Cette substance est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins soluble dans l'éther. Les alcalis la font passer au rouge citron, et les acides au rouge orangé. Elle teint le coton mordancé en orangé, tandis que l'alizarine le teint en bleuâtre; sa saveur est sucrée, puis amère. Les sels métalliques ne précipitent pas sa dissolution; elle

forme avec les oxides métalliques des laques rouges ou roses d'un grand éclat. La xanthine se trouve dans l'extrait alcoolique de la garance.

M. Schiel a retiré de la garance deux principes colorants, l'un *pourpre*, auquel il donne la formule $C^{28}H^{10}O^{15}$; l'autre *rouge*, qu'il représente par $C^{28}H^{9}O^{9}$. Le principe pourpre ou *purpurine* ressemble beaucoup à l'alizarine ; il est cependant un peu plus rouge que cette dernière substance ; il est plus soluble dans l'eau que l'alizarine et produit une dissolution rougeâtre ; il est à peine soluble dans l'éther. La purpurine est colorée en rouge groseille par la potasse, la soude et l'ammoniaque : ces dissolutions sont précipitées par la strontiane, la baryte et la chaux. Cette matière colorante se dissout dans l'acide sulfurique et produit une liqueur rouge que l'eau précipite. Une dissolution aqueuse d'alun dissout facilement la purpurine et se colore en rouge rosé d'une belle nuance : la purpurine fond à 225° et se volatilise ensuite en produisant des cristaux rouges qui ont pour composition $C^{7}H^{4}O^{4}$. On prépare la purpurine en traitant d'abord la garance par une dissolution d'alun qui dissout la purpurine : cette liqueur, traitée par l'acide sulfurique, laisse précipiter de la purpurine que l'on dissout dans l'alcool pour la faire cristalliser. La purpurine donne, avec les tissus mordancés, des teintes virant au rose et qui sont plus brillantes que celles données par l'alizarine, mais qui sont moins solubles. Le principe rouge se trouve dans le précipité brun que la décoction chaude de la racine donne en se refroidissant : il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther ; avec la potasse, il donne une dissolution violette ; l'ammoniaque et les carbonates le colorent en rouge ; il se sublime vers 225° et donne des cristaux d'un beau jaune rouge, volatils, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

D'après M. Schunck, la racine de garance contiendrait sept substances différentes, qui sont deux matières colorantes, l'*alizarine* et la *rubiacine* ; un principe amer, la *rubiane* ; deux résines, de l'acide pectique, et une substance brune qui est probablement un résultat d'oxidation.

Pour isoler les matières colorantes, M. Schunck réduit en poudre grossière les racines nouvellement récoltées. Il les fait bouillir avec de l'eau pendant plusieurs heures, et il filtre la liqueur bouillante. Cette liqueur a une couleur brun foncé et donne par les acides un précipité brun. Ce précipité, purifié de l'excès d'acide par des lavages à l'eau, renferme toute la matière colorante de la dissolution. Le précipité brun, épuisé par l'eau bouillante, lui abandonne l'alizarine, la rubiane, l'acide pectique et une petite quantité de résine ; le résidu contient la rubiacine, la plus grande partie des résines, ainsi que la substance brun foncé. Si l'on filtre la dissolution bouillante à travers une toile, l'alizarine, mêlée d'un peu de résine, se sépare en flocons d'un rouge sale.

M. Schunck préfère, pour l'extraction des principes colorants de la

garance, le traitement par l'eau bouillante à celui par les alcalis. Pour séparer l'alizarine de la rubiacine, il emploie le procédé suivant : Après avoir lavé le précipité brun foncé obtenu par l'action de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique sur la décoction bouillante de garance, on le fait bouillir dans l'alcool et on le filtre bouillant. La solution alcoolique ainsi obtenue est d'un brun foncé; le résidu est pourpre et floconneux; on continue à le traiter par l'alcool bouillant, jusqu'à ce que le liquide filtré ne présente plus qu'une couleur légèrement jaune; par le refroidissement, il se sépare une poudre d'un brun foncé qui n'est autre chose que l'une des deux résines. En chauffant de nouveau à l'ébullition, et en ajoutant de l'hydrate d'alumine, on sépare l'alizarine, la rubiane, la rubiacine et une partie des résines; l'alumine ainsi colorée, ayant été lavée convenablement avec de l'alcool, est traitée par une dissolution concentrée et bouillante de carbonate de potasse.

On déplace ainsi toutes les substances fixées sur l'alumine, à l'exception de l'alizarine. La laque qui reste est colorée en rouge foncé. L'acide chlorhydrique bouillant la décompose, en laissant pour résidu une poudre cristalline, qui est de l'alizarine qu'on lave sur un filtre, et qu'on fait dissoudre dans l'alcool, qui l'abandonne en cristaux rouges brillants. La dissolution potassique qui renferme la rubiacine et les autres substances est d'une couleur rouge foncé. On précipite la liqueur par l'acide chlorhydrique, et on lave le précipité à l'eau froide. Dès que l'acide chlorhydrique est éliminé, la rubiane commence à se dissoudre : on enlève ainsi la rubiane.

La partie du précipité qui ne s'est pas dissoute est réunie au liquide alcoolique, d'où on a séparé, au moyen de l'hydrate d'alumine, l'alizarine et les autres substances. On a ainsi la rubiacine mélangée avec les deux résines. Pour séparer la rubiacine, M. Schunck conseille de transformer partiellement, par l'action de l'azotate de peroxide de fer, la rubiacine en rubiacate de fer, qui reste dissous : l'une des résines se combine aussi avec le peroxide de fer et se dissout ; mais l'autre se sépare à l'état insoluble. L'acide chlorhydrique sépare de la liqueur l'*acide rubiacique*, la rubiacine et la résine. On lave le résidu avec de l'eau et on le traite par l'alcool bouillant qui dissout la rubiacine : cette dernière substance se précipite en poudre cristalline d'un jaune citron.

Pour isoler les matières colorantes de la garance, M. H. Debus épuise la racine par de l'eau bouillante, soumet la décoction à l'ébullition avec un excès d'oxide de plomb hydraté. Les matières colorantes forment avec cet oxide des combinaisons insolubles et colorées en rouge brun. Le dépôt recueilli est lavé et décomposé à chaud par l'acide sulfurique faible. Les matières colorantes, peu solubles dans l'eau, se précipitent avec le sulfate de plomb. On fait bouillir le précipité avec de l'alcool, qui dissout la plus grande partie des matières colorantes. On peut les séparer en

deux parties en agitant la dissolution alcoolique avec de l'oxide de zinc calciné. Les unes se précipitent en combinaison avec l'oxide de zinc, tandis que les autres restent en dissolution.

M. H. Debus a examiné seulement les matières colorantes combinées avec l'oxide de zinc. La combinaison zincique, chauffée avec de l'acide sulfurique faible, laisse pour résidu un mélange de deux matières colorantes solubles toutes les deux dans une dissolution bouillante d'alun, mais dont l'une se précipite par le refroidissement, tandis que l'autre reste en dissolution : la première constitue l'*acide lizarique*; la seconde est l'*acide oxylizarique*.

ALIZARINE. $C^{30}H^{8}O^{8}$.

L'alizarine a été découverte par MM. Robiquet et Colin. On peut la préparer par deux procédés qui sont basés sur la grande stabilité de l'alizarine : on mêle la garance en poudre avec son poids d'acide sulfurique qui détruit et charbonne les matières organiques contenues dans la garance sans altérer l'alizarine; on soumet le résidu, que l'on nomme *charbon sulfurique*, au lavage à l'eau froide pour enlever l'acide sulfurique; on le traite ensuite par l'alcool froid qui dissout les corps gras : l'alcool bouillant dissout l'alizarine qui cristallise en longues aiguilles par le refroidissement. On peut aussi, pour préparer l'alizarine, soumettre à la distillation le charbon sulfurique lavé et desséché; l'alizarine se sublime en belles aiguilles brillantes qui rappellent par leur couleur le plomb chromaté natif.

L'alizarine est inodore, insipide, complétement neutre; elle se sublime sans résidu ; elle est peu soluble dans l'eau bouillante, beaucoup moins dans l'eau froide. Sa dissolution aqueuse est rosée; elle se dissout dans l'éther en jaune d'or ; la présence des acides la rend complétement insoluble. L'alizarine est colorée en pensée par la potasse, l'ammoniaque, les carbonates alcalins. Elle s'unit aux tissus mordancés et produit toutes les teintes de la garance. Quand on fait passer un courant de chlore dans de l'eau contenant l'alizarine en suspension, elle devient jaune et alors elle se dissout dans les alcalis sans se colorer. L'acide azotique faible décompose l'alizarine par l'ébullition ; la dissolution contient un acide nouveau que M. Schunck appelle *acide alizarique* et qui se forme également quand on fait bouillir l'alizarine avec de l'azotate ou du chlorhydrate de sesquioxide de fer. D'après M. Gerhardt, l'acide alizarique serait identique avec l'acide phtalique.

L'acide alizarique se décompose par la distillation sèche en un nouvel acide que M. Schunck a appelé *acide pyro-alizarique*, et que M. Gerhardt considère comme de l'acide phtalique anhydre. Le chlore ne décompose pas l'acide alizarique. L'acide alizarique, chauffé avec de l'acide sulfurique,

se dissout et laisse dégager des vapeurs qui déposent des aiguilles d'acide pyro-alizarique.

La dissolution aqueuse d'acide alizarique précipite le perchlorure de fer en jaune et l'acétate de plomb en blanc. L'acide alizarique, distillé avec de la chaux vive, laisse dégager une huile odorante qui se solidifie au bout de quelque temps.

Les *alizarates* sont presque tous solubles dans l'eau.

RUBIACINE.

La rubiacine cristallise en tables rougeâtres peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool : elle forme avec les bases alcalines des combinaisons solubles; les autres sels sont insolubles. Elle résiste à l'action de l'acide sulfurique, même bouillant.

ACIDE RUBIACIQUE.

L'acide rubiacique se produit en traitant la rubiacine par l'azotate de peroxide de fer. Il est peu soluble dans l'eau chaude, qu'il colore en jaune; sa dissolution dans l'alcool bouillant est précipitée par l'eau qui en sépare l'acide rubiacique en petits cristaux. Chauffé dans un tube, il fond d'abord et donne ensuite des vapeurs qui se condensent en une huile qui se solidifie sans devenir cristalline. L'acide sulfurique dissout cet acide sans l'altérer. L'acide azotique décompose l'acide rubiacique. Le chromate de potasse et l'acide sulfurique ne le décomposent pas même à l'ébullition. L'acide rubiacique se dissout dans le perchlorure de fer qu'il colore en rouge. Il ne colore que faiblement les étoffes mordancées.

MATIÈRES COLORANTES DE LA COCHENILLE. — CARMINE.

En traitant la cochenille par de l'éther qui enlève les corps gras, et en reprenant le résidu par l'alcool, MM. Pelletier et Caventou ont obtenu un principe colorant qu'ils ont appelé *carmine.*

La carmine est cristallisable, d'un rouge pourpre; elle entre en fusion à 50°; elle est soluble dans l'eau, dans l'alcool, insoluble dans l'éther; elle se colore en rouge vif par les acides, et en violet cramoisi par les alcalis. Le chlore ne la précipite pas, mais il la jaunit en la décomposant.

Lorsqu'on traite une dissolution de cochenille par du bitartrate de potasse, de l'alun ou du bi-oxalate de potasse, les matières grasses et albumineuses se coagulent en entraînant la matière colorante : c'est à ce précipité qu'on donne le nom de *carmin.* En versant dans une dissolution de cochenille un carbonate alcalin et de l'alun, on obtient une combinaison d'alumine et de matière colorante qui porte le nom de *laque carminée.*

D'après les recherches de M. Warren de la Rue, la matière colorante de la cochenille serait acide; il lui donne le nom d'*acide carminique*. Pour l'obtenir, il épuise la cochenille par de l'eau bouillante : l'extrait est précipité par le sous-acétate de plomb, qu'on évite d'employer en excès; on lave le précipité à l'eau distillée et on le décompose par l'hydrogène sulfuré ; on évapore ensuite la liqueur, on la concentre jusqu'à consistance de sirop et on la dessèche au bain-marie : on obtient ainsi un produit d'un pourpre foncé et d'une odeur de sucre brûlé. Ce produit est traité par l'alcool qui en extrait l'acide carminique.

Cet acide forme une masse pourpre, fusible, soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool. Les acides sulfurique et chlorhydrique le dissolvent sans décomposition. L'acide carminique est très hygroscopique; traité par l'acide azotique, il donne un acide isomère de l'acide anisique trinitré et que M. Warren de la Rue a appelé *acide nitrococcusique*.

L'acide nitrococcusique cristallise en tables rhombes, d'une couleur jaune, solubles dans l'eau froide, plus solubles encore à chaud, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Tous les nitrococcusates sont solubles dans l'eau.

L'eau mère provenant de la préparation de l'acide carminique contient une matière cristalline, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans l'ammoniaque, et qui, suivant M. de la Rue, est identique avec la substance particulière, la *tyrosine*, que M. Liebig a obtenue en traitant la caséine par la potasse.

BRÉSILINE.

Cette matière, découverte par M. Chevreul, existe dans les bois de Brésil, de Fernambouc, de Sainte-Marthe, de Sapan, de Terre-Ferme.

La brésiline est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle cristallise en petites aiguilles de couleur orangée : les alcalis la colorent en pourpre violet ; les acides affaiblissent cette teinte. En présence de l'air et de l'ammoniaque, elle se colore en pourpre foncé en se transformant en *brésiléine*.

MATIÈRES COLORANTES DU CARTHAME.

Le principe colorant du carthame a été étudié d'abord par M. Chevreul : son étude a été reprise dans ces derniers temps par M. Schlieper.

On retire des fleurs du *carthamus tinctorius* deux substances colorées, l'une jaune, soluble dans l'eau et sans utilité pour la teinture; l'autre rouge, soluble dans les alcalis, précipitable de ses dissolutions alcalines par les acides : c'est la *carthamine*.

La carthamine produit sur les étoffes des teintes roses de la plus

grande fraîcheur. Pour l'appliquer, on commence par enlever avec l'eau la matière colorante jaune contenue dans le carthame, on dissout ensuite la carthamine dans un carbonate alcalin, et on la précipite sur l'étoffe par un acide.

La matière jaune du carthame est acide; sa saveur est amère; elle jouit d'une grande puissance tinctoriale; elle se combine facilement avec l'oxigène et se transforme en un corps brun. M. Schlieper n'a pu examiner qu'une combinaison de cette substance avec l'oxide de plomb, qui avait pour formule $(PbO)^3,C^{16}H^{10}O^{10}$.

Pour préparer la matière colorante du carthame, la carthamine, on traite par une dissolution de carbonate de soude le carthame, débarrasé par des lavages à l'eau de sa matière jaune; le liquide est ensuite saturé par de l'acide acétique, puis on y plonge du coton sur lequel la carthamine se précipite; on enlève au bout de vingt-quatre heures le coton, et on le traite par une dissolution de carbonate de soude, qui dissout de nouveau la carthamine; en ajoutant ensuite dans la liqueur de l'acide citrique, la carthamine se précipite en flocons rouges : les flocons sont traités par l'alcool qui les dissout; la liqueur évaporée dans le vide donne de la carthamine.

La carthamine a l'aspect d'une poudre d'un rouge foncé avec un chatoiement verdâtre; sa dissolution alcoolique est d'une belle couleur pourpre; elle est très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther. Elle absorbe facilement l'oxigène, et peut, d'après M. Schlieper, produire les corps suivants :

$C^{14}H^4O^9$,

$C^{14}H^3O^{10}$.

Les dissolutions alcalines dissolvent facilement la carthamine; ces liqueurs absorbent l'oxigène.

MATIÈRE COLORANTE DU QUERCITRON.

QUERCITRINE. $C^{16}H^8O^9,HO$.

Ce corps, découvert par M. Chevreul, a été étudié récemment par M. Bolley.

On obtient la quercitrine en traitant l'écorce pulvérisée du *quercus nigra* par l'alcool; précipitant le tannin par la gélatine ou par la chaux; la liqueur est évaporée et le résidu repris par l'alcool.

La quercitrine est cristalline, jaune, amère, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool : les alcalis la font passer au vert, puis au jaune orangé : elle est précipitée en jaune par l'acétate de plomb, le protochlorure d'étain, l'acétate de cuivre.

LUTÉOLINE.

La lutéoline, que M. Chevreul a retirée le premier de la gaude (*reseda luteola*), est volatile, et donne par la sublimation de belles aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Sous l'influence des alcalis, elle absorbe l'oxigène et devient brune ; elle n'est pas altérée même par les acides concentrés : la lutéoline produit en teinture des couleurs jaunes qui sont d'une grande stabilité.

GRAINE DE PERSE.

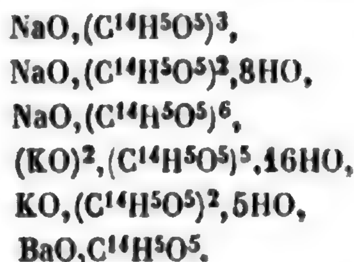
M. R. Kane a retiré de la graine de Perse, au moyen de l'éther, une matière colorante jaune qu'il a nommée *chrysorhamnine*, et qui a pour formule $C^{23}H^{11}O^{11}$. Cette substance cristallise dans l'éther en belles aiguilles d'un jaune d'or. Elle est soluble dans l'éther et l'alcool, insoluble dans l'eau ; lorsqu'on fait bouillir sa dissolution au contact de l'air, elle s'hydrate en s'oxidant, et produit un nouveau corps, la *xanthorhamnine*, qui a pour formule $C^{23}H^{12}O^{14}$.

GENTIANINE. $C^{14}H^{5}O^{5}$.

La racine de gentiane épuisée par l'eau, séchée, puis traitée par l'alcool, donne une substance cristalline qui a été analysée par M. Baumert, et que l'on a nommée *gentianine*.

La gentianine cristallise dans l'alcool en aiguilles fines d'un jaune pâle, qui sont à peine solubles dans l'éther et dans l'eau. La gentianine, soumise à la distillation, se détruit en partie, mais donne cependant des vapeurs jaunes qui se condensent en aiguilles satinées.

La gentianine se comporte comme un acide faible et forme avec les bases, d'après M. Baumert, les composés suivants :



$NaO,(C^{14}H^{5}O^{5})^{3}$,
$NaO,(C^{14}H^{5}O^{5})^{2},8HO$,
$NaO,(C^{14}H^{5}O^{5})^{6}$,
$(KO)^{2},(C^{14}H^{5}O^{5})^{5},16HO$,
$KO,(C^{14}H^{5}O^{5})^{2},5HO$,
$BaO,C^{14}H^{5}O^{5}$.

La gentianine se combine à l'acide azotique, avec lequel elle forme un composé vert qui a pour formule $C^{14}H^{5}O^{5},AzO^{5}$.

RACINE DE CURCUMA.

La racine de curcuma contient une substance résineuse jaune que l'on

a nommée *curcumine*. On obtient la curcumine en traitant cette racine par l'alcool et en reprenant l'extrait alcoolique par l'éther.

La curcumine est résineuse, plus lourde que l'eau, presque insoluble dans ce liquide; elle fond à 40° et se décompose complétement par la distillation.

Les alcalis la colorent en rouge. Les acides font reparaître la couleur jaune : cette propriété fait employer le curcuma dans les laboratoires pour constater dans une liqueur la présence d'un alcali ou d'un acide.

JAUNE INDIEN.

Il arrive en Europe depuis quelques années, de la Chine et des Indes, une substance colorante jaune, connue sous le nom de *purrée* ou de *jaune indien*. Cette substance a été examinée récemment par MM. Erdmann et Stenhouse. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool; les alcalis la dissolvent également en la colorant en jaune. Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique dans de l'eau qui tient en suspension du jaune indien, on obtient un précipité cristallin formé par un nouvel acide qui a été nommé *euxanthique*. L'acide euxanthique représente à lui seul la moitié du poids environ du jaune indien et s'y trouve combiné à la magnésie.

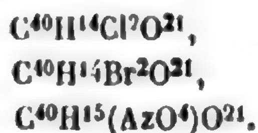
ACIDE EUXANTHIQUE.

L'acide euxanthique a pour formule $C^{40}H^{16}O^{21}$ (Erdmann), ou $C^{42}H^{18}O^{22}$ (Laurent). Cet acide est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide euxanthique qui a cristallisé dans une dissolution alcoolique contient de l'eau de combinaison qu'il perd à 130°. L'acide qui cristallise dans la liqueur, après avoir été précipité de sa combinaison ammoniacale par l'acide chlorhydrique, contient 11 pour 100 d'eau.

L'acide euxanthique cristallise en longues aiguilles soyeuses de couleur jaunâtre. Sa saveur est d'abord douce, puis amère; il se colore en jaune foncé sous l'influence des alcalis. Soumis à la distillation, il donne naissance à un produit qui n'est plus acide, que l'on a nommé *euxanthone*, et qui a pour formule $C^{13}H^{4}O^{4}$.

L'acide euxanthique, soumis à l'influence du chlore, du brome, de l'acide azotique, donne naissance aux composés suivants qui dérivent de l'acide euxanthique par substitution :



$$C^{40}H^{14}Cl^{2}O^{21},$$
$$C^{40}H^{14}Br^{2}O^{21},$$
$$C^{40}H^{15}(AzO^{4})O^{21}.$$

L'acide euxanthique, traité par l'acide sulfurique concentré, produit

de l'euxanthone et un acide double nommé *acide hamathionique*, qui a pour formule $C^{14}H^{7}O^{12},SO^{3}$.

L'acide euxanthique forme avec les alcalis des sels jaunes, solubles, qui ne cristallisent que très difficilement, même dans des dissolutions concentrées. On connaît des *euxanthates* de manganèse, de zinc, de nickel, de fer, de cuivre, de mercure et d'argent.

ACIDE CHLOREUXANTHIQUE.

L'acide chloreuxanthique s'obtient par l'action d'un courant de chlore sur l'acide euxanthique en suspension dans l'eau. Il cristallise en paillettes d'un jaune d'or, brillantes, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant et peu solubles dans l'alcool froid. Il produit avec les bases des sels jaunes qui affectent le plus souvent l'état gélatineux.

ACIDE BROMEUXANTHIQUE.

Cet acide s'obtient par l'action du brome sur l'acide euxanthique en présence de l'eau. Il est soluble dans l'alcool bouillant qui le laisse déposer, par le refroidissement, en aiguilles microscopiques d'un jaune d'or. La liqueur abandonne par le refroidissement de l'acide bromeuxanthique amorphe. La modification amorphe est beaucoup plus soluble dans l'alcool que la modification cristallisable.

L'acide bromeuxanthique forme avec les bases des combinaisons gélatineuses, comme l'acide chloreuxanthique; toutefois les sels de potasse et d'ammoniaque affectent à la longue la forme de cristaux aciculaires déliés.

ACIDE NITREUXANTHIQUE.

L'acide nitreuxanthique s'obtient en traitant à froid l'acide euxanthique par l'acide azotique. Cet acide est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool froid; mais il se dissout dans l'alcool bouillant. Il cristallise en lamelles d'un jaune paille.

Les nitreuxanthates ont une grande tendance à affecter la forme gélatineuse. Quand on les chauffe, ils déflagrent avec une espèce d'explosion.

ACIDE KOKKINIQUE.

L'action de l'acide azotique à chaud sur l'acide euxanthique donne un nouvel acide, l'acide kokkinique, qui cristallise en grains jaunes qui deviennent très électriques par le frottement : il produit avec les alcalis des sels rouges écarlates.

Quand on prolonge l'action de l'acide azotique sur l'acide euxanthique, on obtient de l'acide oxipicrique.

ACIDE OXIPICRIQUE.

Cet acide, découvert par M. Erdmann dans l'action de l'acide azotique sur l'acide euxanthique et l'euxanthone, a été obtenu aussi par MM. Bœtger et Will en traitant plusieurs gommes par l'acide azotique. MM. Bœtger et Will lui avaient donné le nom d'*acide styphnique*.

L'acide oxipicrique est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'éther et dans l'alcool, d'une saveur astringente; il se dissout sans altération dans l'acide azotique et l'acide chlorhydrique bouillants.

Les oxipicrates détonent par la chaleur.

EUXANTHONE.

L'euxanthone s'obtient par la distillation de l'acide euxanthique et par l'action de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique sur le même acide.

Ce corps est neutre et se volatilise sans altération. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool bouillant. On obtient la *chloreuxanthone* et la *bromeuxanthone* par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide chloreuxanthique et sur l'acide bromeuxanthique.

ACIDE PORPHYRIQUE. — ACIDE OXIPORPHYRIQUE.

L'action de l'acide azotique sur l'euxanthone donne, suivant M. Erdmann, trois acides différents, l'*acide porphyrique*, l'*acide oxiporphyrique* et l'*acide oxipicrique*.

L'acide porphyrique est peu soluble dans l'eau pure et dans l'alcool froid; il se dissout dans l'alcool bouillant. Il produit avec les bases des sels rouges.

L'acide oxiporphyrique se forme en traitant l'euxanthone par l'acide azotique bouillant, tandis que l'acide porphyrique se produit par la même réaction à froid. Les oxiporphyrates sont d'une couleur rouge foncé.

ACIDE HAMATHIONIQUE.

L'acide hamathionique se produit en même temps que l'euxanthone par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide euxanthique. Il se réduit par l'évaporation en un sirop incristallisable; une ébullition prolongée avec l'eau le décompose.

MATIÈRE COLORANTE DE L'ORCANETTE $C^{35}H^{20}O^{8}$.

L'orcanette est la racine de l'*anchusa tinctoria*. Son écorce contient une matière colorante d'un rouge noir, qui est résinoïde, fusible à 60°.

L'*anchusine* est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique. Les alcalis et les terres alcalines la colorent en bleu; l'acétate neutre et le sous-acétate de plomb, le protochlorure d'étain, les sels de fer et d'alumine la précipitent; le chlore et les acides la détruisent complétement. Quand on fait bouillir une dissolution alcoolique d'anchusine, elle se décompose en acide carbonique et en un corps vert floconneux qui a pour formule $C^{34}H^{22}O^{8}$.

MATIÈRE COLORANTE DU BOIS DE SANTAL.

Le bois de santal rouge provient du *pterocarpus santalinus*. Il est en morceaux volumineux, que l'on distingue du bois de Brésil en ce que sa poudre ne colore presque pas l'eau bouillante. L'alcool en extrait une matière rouge résinoïde, d'une composition assez complexe que l'on désigne sous le nom de *santaline*. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. Ces solutions sont rouges si la proportion de santaline est forte : cette substance colore les lessives alcalines en rouge violet; elle donne des précipités fortement colorés avec la plupart des solutions métalliques.

MATIÈRE COLORANTE DU MORINDA CITRIFOLIA. — MORINDINE.

Pour obtenir cette substance colorante, on épuise la racine par l'alcool bouillant, et l'on purifie par des cristallisations dans l'alcool étendu la matière qui se sépare par la concentration et le refroidissement des liqueurs.

Les cristaux de *morindine* pure sont d'un beau jaune de soufre et ont un éclat satiné. Ils sont peu solubles dans l'alcool froid, plus solubles dans l'alcool bouillant, surtout étendu, insolubles dans l'éther; ils se dissolvent dans les alcalis en les colorant en rouge orangé. La morindine donne par la chaleur des aiguilles rouges d'une nouvelle substance, appelée *morindone*, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

SUC D'ALOÈS.

Le suc d'aloès, et les produits colorés qu'il peut produire lorsqu'on le traite par l'acide azotique, ont été examinés successivement par MM. Braconnot, Schunck, et Boutin. M. Boutin a démontré, il y a déjà plusieurs années, que l'aloès, traité par l'acide azotique, produit un acide qui, en présence des mordants différents, donne naissance sur soie et sur laine à des couleurs remarquables par leur beauté et leur solidité.

Dans ces derniers temps, M. Robiquet fils a repris l'étude chimique de l'aloès et est arrivé à des résultats intéressants, dont nous donnerons ici le résumé.

L'aloès contient une substance soluble dans l'eau, nommée *aloétine*, et qui a pour formule $C^{6}H^{14}O^{10}$.

L'aléotine est incristallisable, à peine colorée en jaune, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'on l'expose au contact de l'air, elle absorbe l'oxigène et devient d'un rouge intense.

L'aloétine distillée avec de la chaux produit un liquide, l'*aloïsol* $C^8H^6O^3$, dont la densité à 15° est de 0,877, et qui bout à 130°.

L'aloès, traité par le chlore, forme un corps chloré, blanc, cristallin, le *chloraloïle* C^3ClO^3.

Une dissolution alcoolique d'aloès produit un autre composé chloré qui a pour formule $C^{10}H^4ClO$.

L'aloès, traité par l'acide azotique, donne naissance à un acide précipitable par l'eau qui a été découvert par M. Schunck, et que l'on nomme *chrysammique*.

Cet acide paraît avoir pour formule $C^{15}H^2Az^2O^{12},HO$; il dérive probablement de quelque principe immédiat existant dans l'aloès, dans lequel un ou plusieurs équivalents d'hydrogène sont remplacés par un ou plusieurs équivalents d'acide hypo-azotique. Il se produit, du reste, dans la réaction de l'acide azotique sur l'aloès, plusieurs acides azotés : ainsi on a signalé un *acide chrysolépique* qui reste dans les eaux mères, et qui parait avoir la même composition que l'acide carbazotique ; il se forme en outre des acides *aloétique et aloérétinique*.

L'acide chrysammique cristallise en paillettes d'un jaune d'or ; il est soluble dans l'alcool et l'éther. Il fait explosion quand on le chauffe.

L'ammoniaque le dissout en se colorant en pourpre foncé, et laisse déposer de petites aiguilles d'un vert foncé, qui contiennent, d'après M. Robiquet, une combinaison d'ammoniaque avec l'acide chrysammique.

L'acide chrysammique, traité par de l'acide sulfurique concentré, produit un corps cristallin, qui présente la composition de l'acide chrysammique anhydre $C^{15}H^2Az^2O^{12}$.

SPIRÉINE.

La spiréine est un principe colorant, jaune et cristallisable, que MM. Lœwig et Weidmann ont trouvé dans les fleurs du *spiræa ulmaria*.

MATIÈRES COLORANTES DES VÉGÉTAUX.

Les végétaux vivants présentent des couleurs variées, parmi lesquelles domine la couleur verte. C'est en général celle des jeunes écorces, des feuilles et des autres organes qui s'en rapprochent le plus par leur nature, comme les calices, les carpelles et les fruits encore jeunes.

Mais les feuilles ne sont pas constamment vertes. Il y en a qui présentent d'autres teintes, soit sur toutes leurs surfaces, soit sur quelques

points seulement (on les dit alors panachées (*variegata*)), soit sur une seule de leurs faces, ordinairement la face inférieure. Dans le premier cas, la jeune écorce participe ordinairement de cette coloration, comme on peut le voir dans les variétés rouges du hêtre, de la betterave, de l'arroche des jardins. L'aucuba présente des feuilles panachées de jaune ; le *caladium bicolor*, des feuilles panachées de rouge ; certaines espèces de saxifrages, de cyclamen, de tradescantia, des feuilles vertes en dessus, rouges ou brunes en dessous. Beaucoup de feuilles vertes prennent, à une certaine époque de leur existence, des teintes nouvelles : elles deviennent d'un rouge plus ou moins brillant, quelquefois foncé de brun ; souvent d'un jaune plus ou moins pâle. Ces changements se reproduisent toujours dans une même espèce. C'est le plus généralement à l'automne que les feuilles perdent leur couleur verte pour en reprendre une autre ; les feuilles des peupliers, des ormes, des bouleaux, par exemple, jaunissent; celles du sumac passent à un rouge éclatant; celles du cornouiller deviennent sanguin, et celles des viornes passent à un rouge plus terne; celles de la vigne se panachent de jaune ou de pourpre, etc. Il est à remarquer que, dans la plupart des cas, ces nouvelles couleurs de la feuille correspondent à celles que prend par la maturation le fruit de la même plante. Ainsi c'est dans les ceps à raisin blanc que la panachure est jaune; dans les ceps à raisin rouge, elle est pourprée.

La matière colorante verte des végétaux a été nommée *chlorophylle*. Elle est soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau; elle paraît être de nature résineuse; sa dissolution alcoolique est d'un beau vert ; soumise à l'évaporation, elle laisse déposer une masse amorphe incristallisable qui s'altère sous l'influence des acides et des alcalis : cette substance est du reste peu connue.

Dans les fleurs, le blanc, le jaune, le rouge, le violet, le bleu sont les teintes qu'on rencontre le plus fréquemment à des degrés d'intensité extrêmement variés, ou combinés diversement ensemble de manière à former des nuances intermédiaires également nombreuses. On a remarqué que les fleurs jaunes peuvent passer au rouge et au blanc, mais jamais au bleu ; les fleurs bleues, au rouge et au blanc, mais jamais au jaune; que dans beaucoup de genres ou même de familles naturelles, toutes les fleurs affectent la couleur bleue ou ses dérivées, ou la couleur jaune ou ses dérivées, mais non l'une et l'autre à la fois. Lorsqu'on examine du reste les propriétés des matières colorantes qui existent dans les fleurs, on reconnaît d'une manière évidente qu'il existe deux matières bien distinctes l'une de l'autre. Toutes les fleurs rouges, bleues, violettes, etc., traitées par l'alcool, donnent une liqueur rouge qui se décolore sous l'influence des corps avides d'oxigène, mais qui peut reproduire ensuite, par l'action de l'oxigène, les colorations premières des fleurs. L'alcool extrait des fleurs jaunes une substance d'un très beau

jaune, qui paraît résineuse ; elle paraît beaucoup plus stable que la matière précédente, et s'en éloigne par toutes ses propriétés.

CONTRASTE SIMULTANÉ DES COULEURS.

Avant de faire connaître les principes généraux de la teinture, nous présenterons un résumé des travaux que M. Chevreul a publiés sur le *contraste simultané des couleurs.*

On est resté jusqu'à ces derniers temps dans l'impossibilité de déterminer d'une manière fixe le classement des innombrables nuances que présentent les objets naturels, ou des modifications de couleur que les arts leur font subir.

On avait pris le parti de les comparer à des *couleurs types* qui elles-mêmes pouvaient éprouver des variations. On avait ainsi l'amarante, le rose rouge, le cerise, les couleurs de feu, de grenade, de langouste, de chair, de capucine, de souci, d'orange, de brique, de marron, de ventre de biche, le mordoré, le jonquille, le cassis, l'olive, la tannée, le fauve, le vert canard, le vert bouteille, le vert perroquet, le vert pré, le vert naissant, le vert d'osier, vert émeraude, vert œillet, les nuances bronze, tête de nègre, savoyard, pensée, gris de lin, etc.

Souvent les dénominations des couleurs types ne rappelaient à l'esprit aucun rapport avec les couleurs. Nous citerons le bleu de roi, le bleu Marie-Louise, le bleu de France, le bleu de Berlin, le bleu d'azur, le pourpre, le cramoisi, le rouge écarlate, le rouge d'Andrinople ou des Indes, le vert russe, le vert américain, le vert Céladon, etc.

M. Chevreul, en étudiant l'influence que les couleurs produisent sur l'organe de la vue, a établi des points de départ beaucoup plus précis. Nous parlerons d'abord des types invariables auxquels peuvent être rapportées toutes les couleurs que la nature et les arts produisent.

Ces couleurs types peuvent être disposées dans un certain ordre et former la *table chromatique hémisphérique.*

Pour construire cette table, on divise la circonférence d'un cercle en 72 parties égales (pl. 49, fig. 1), et de chacun de ces points on mène des rayons jusqu'au centre; chacun de ces rayons est divisé en 21 parties égales. On trace des cercles concentriques au cercle primitif et passant par chacun de ces points : la figure est ainsi divisée en 1,461 surfaces dont 72 triangulaires comprises entre le centre et la plus petite des circonférences.

Sur trois divisions de la circonférence également espacées entre elles, c'est-à-dire contenant vingt-trois autres divisions dans l'intervalle, nous inscrirons les noms des trois couleurs que l'on appelle *simples* ou *primitives*, le *rouge*, à la droite duquel nous placerons le *jaune*, puis le *bleu.*

Sur la division qui sépare en deux parties égales l'espace compris entre

le rouge et le jaune, nous écrirons *orangé ;* de même entre le jaune et le bleu, *vert ;* entre le bleu et le rouge, *violet*. Enfin, entre le rouge et l'orangé, *rouge orangé ;* entre l'orangé et le jaune orangé, *jaune ;* ainsi de suite, *jaune vert*, *vert bleu*, *bleu violet*, *violet rouge*.

Entre chacun de ces points, il reste cinq divisions auxquelles nous donnerons des chiffres comme il suit :

Entre le rouge et le rouge orangé nous aurons :

Le 1er rouge,
Le 2e rouge,
Le 3e rouge,
Le 4e rouge,
Le 5e rouge.

Entre le rouge orangé et l'orangé nous aurons :

Le 1er rouge orangé,
Le 2e rouge orangé,
Le 3e rouge orangé,
Le 4e rouge orangé,
Le 5e rouge orangé.

Nous divisons de même l'espace compris entre chaque couleur inscrite sur la circonférence du cercle extérieur.

Ces diverses couleurs, inscrites au nombre de 72 sur la circonférence de la table portent le nom de *nuances*, et les différences qu'elles présentent entre elles sont des *différences de nuances*.

Toutes les nuances comprises entre deux couleurs simples ou primitives sont dites *binaires* ou *composées*, car elles contiennent dans leur constitution les deux couleurs simples dans des proportions qui varient avec leur éloignement de l'une ou de l'autre. Exemple :

L'orangé, placé à distance égale du rouge et du jaune, produira sur l'œil l'impression du mélange de ces deux couleurs dans des proportions égales.

Le rouge orangé, placé de même entre le rouge et l'orangé, produira sur la vue l'effet du mélange de chacune de ces deux couleurs par parties égales ; et par conséquent si l'on voulait le rapporter à des proportions rigoureuses, le rouge orangé contiendrait 3/4 de rouge et 1/4 de jaune. Mais nous ne considérons les couleurs que sous le rapport de leur action sur l'organe de la vue et non sous le rapport du mélange pondéral que l'on pourrait faire des couleurs.

Le même raisonnement est applicable à toutes ces nuances. Le vert est un mélange de jaune et de bleu ; le violet est un mélange de bleu et de rouge. Ce que nous venons de dire est suffisant pour faire comprendre ce que l'on entend par nuance.

Pour former avec ces couleurs un ensemble de types invariables,

M. Chevreul a rapporté les couleurs primitives à celles qui leur correspondent dans le spectre solaire et dont la délimitation est déterminée par les raies de Frauenhofer, raies que l'on observe dans le spectre dilaté et qui occupent toujours la même position relativement aux diverses nuances.

Chacune des 72 nuances de la table circulaire peut varier dans l'intensité de sa couleur, c'est-à-dire qu'elle peut être plus ou moins foncée. Ces variations d'une même nuance seront indiquées sur les surfaces comprises entre deux rayons voisins où cette couleur se trouve. Ainsi la première petite surface, en partant du centre, qui est un triangle dont le sommet est au centre, sera occupée par du blanc. La seconde surface, comprise entre le premier cercle et le second, sera couverte par une très faible quantité de couleur de la nuance correspondante, de sorte qu'elle aura l'apparence d'un blanc légèrement teinté. La troisième surface, comprise entre le second et le troisième cercle, sera un peu plus foncée, mais toujours de la même nuance; et ainsi de suite, en augmentant l'intensité de la couleur, on arrivera à la dernière surface voisine de la circonférence dont la couleur sera si foncée qu'elle semblera presque noire. Enfin, à l'extérieur du grand cercle de la table, on suppose le noir. L'ensemble de cette dégradation d'une même nuance est appelé *gamme* ou *dégradation*, et les parties de cette gamme se nomment *tons* (pl. 49, fig. 3). Ces tons, sous le point de vue optique, sont également espacés ou distincts entre eux, c'est-à-dire que l'intensité du cinquième ton, par exemple, est à celle du sixième comme cette dernière est elle-même à celle du septième ton.

Chacune des 72 nuances de la table est dégradée en 20 tons, puisque les surfaces triangulaires, ayant pour sommet le centre de la table sont blanches dans toutes les gammes. Le premier ton de chaque dégradation ne commence qu'entre le premier cercle et le second; le second ton entre le second cercle et le troisième, toujours à partir du centre. Les tons compris, dans chaque gamme, entre deux cercles sont dits *à la même hauteur*. On voit donc que les gammes de la table, dégradées en 20 tons, forment 1,440 couleurs d'intensité ou de hauteur différente. Elles prennent le nom de *couleurs franches*, c'est-à-dire qu'elles ne sont pas *rabattues* ou *rompues*, comme l'on dit en teinture ou en peinture, par du gris qui en diminue l'éclat. Mais il est très rare que la nature présente les objets colorés dans cet état de pureté, et la table que nous venons de décrire serait très incomplète si elle ne donnait pas tous les changements qu'éprouve chacune des gammes franches par son mélange avec des proportions plus ou moins grandes de gris.

C'est dans la partie hémisphérique de la table que nous trouverons tous ces tons.

Supposons que l'on fasse passer un plan perpendiculaire à la table

circulaire précédente, par le centre de la gamme rouge que nous prendrons pour exemple ; que l'on décrive sur ce plan une série de 21 demi-cercles correspondants à ceux de la table horizontale et ayant le même centre que ceux-ci ; enfin, que l'on divise la demi-circonférence du plus grand de ces cercles en 19 parties égales pour mener des rayons vers le centre (pl. 49, fig. 3).

La figure ainsi construite, on remarquera que le dixième segment de ce demi-cercle sera perpendiculaire à la table horizontale, puisqu'il contiendra à sa droite et à sa gauche 9 autres segments égaux ; que, de plus, il sera divisé comme les gammes de la table horizontale en 21 parties par les cercles concentriques, et l'ensemble de ces tons sera formé par la dégradation du blanc au noir, se trouvant en dehors du grand cercle et passant par le gris dans les mêmes conditions d'équidistance de ses tons que dans les gammes ordinaires.

Considérons actuellement les 9 autres segments, ou gammes, compris dans le plan vertical entre la dégradation rouge de la table horizontale et la gamme de gris qui lui est perpendiculaire. Ces gammes, en s'éloignant du rouge pour se rapprocher du gris, perdront de la première couleur pour prendre du gris dans la proportion de leur éloignement de la première gamme et de leur rapprochement de la seconde. La transition ici est tout à fait semblable à celle dont nous avons déjà parlé plus haut, en examinant le passage du rouge au jaune par l'orangé, au moyen de 23 gammes intermédiaires, tandis qu'ici il n'y en a que 9 pour que le rouge passe au gris. Ainsi, la première gamme du plan vertical voisine du rouge contiendra 9/10 de rouge et 1/10 de gris; la deuxième gamme en s'éloignant du rouge contiendra 8/10 de rouge et 2/10 de gris, et ainsi de suite. Si nous considérons un ton de cette gamme, par exemple le sixième, il contiendra 8/10 de rouge du sixième ton de la gamme rouge et 2/10 de gris du sixième ton de la gamme grise.

Si l'on fait la même opération pour les 72 gammes franches, on reconnaît que trente-six plans verticaux passant par le centre contiendront toutes les gammes rabattues de chacune des gammes franches, ainsi que la gamme de gris : ainsi un de ces plans contiendra les dix-huit gammes rabattues de deux gammes franches opposées sur le même diamètre de la table horizontale, plus la gamme grise.

Toutes les gammes rabattues au même degré, par exemple celles à 1/10 de gris, peuvent, dans toutes les nuances, être supposées former les génératrices d'un cône dont le sommet est au centre de la table et ayant la gamme grise pour axe. De même pour les gammes rabattues à 2/10, à 3/10, à 4/10, etc., de gris, qui formeront autant de cônes concentriques et de plus en plus aigus; enfin, l'ensemble de ces cônes à même sommet, même axe et génératrices égales, formera avec le cercle des couleurs franches la *table chromatique hémisphérique* contenant toutes les nuances

et tous les tons que la nature peut présenter dans leurs différents états de pureté ou d'éclat. En nombrant les nuances et les tons qu'elles contiennent, nous trouverons :

1° 72 gammes franches	. . . .			72
2° 72 gammes rabattues.	.	1/10 gris.		»
72 —	— . .	2/10 —		»
72 —	— . .	3/10 —		»
72 gammes rabattues	×	9	=	648
Nombre de gammes	. . . . . .			720
Composées chacune de 20 tons.				14,400 tons.

Enfin, la gamme de gris qui forme l'axe des cônes, mais qui n'est qu'une dégradation du blanc au noir sans influence de couleur ou de nuance.

On voit que la détermination du ton d'une couleur quelconque se résumera en une formule peu compliquée.

Supposons que l'on veuille rassortir un ton d'une couleur donnée, on cherchera d'abord dans la table des couleurs franches à quelle nuance il peut appartenir. Si c'est aux gammes rouges, jaunes ou bleues, s'il contient deux de ces couleurs, on le cherchera dans les gammes qui sont composées de leur mélange. Enfin, la gamme trouvée, on déterminera facilement le ton semblable à l'échantillon, en parcourant cette gamme depuis son ton le plus clair jusqu'au plus foncé. Dans ce cas, la formule qui exprimera ce ton sera, par exemple, 2RO 7, deuxième gamme du rouge orangé, septième ton.

Si maintenant, ce qui arrive ordinairement, la couleur que l'on veut classer n'a ni la pureté ni l'éclat des couleurs franches, on cherchera sa nuance correspondante parmi les couleurs rabattues. Cependant la première observation n'en sera pas moins utile, c'est-à-dire que si la couleur contient du rouge, on cherchera sa semblable dans les gammes rouges rabattues; si elle contient du jaune, on cherchera dans les gammes jaunes rabattues, etc.; enfin, on déterminera la hauteur du ton, comme nous l'avons fait pour une couleur franche. Dans ce cas, la formule la plus compliquée sera 2RO 7 4/10, deuxième gamme du rouge orangé, septième ton rabattu à 4/10 de gris.

Occupons-nous maintenant du mélange et du contraste des couleurs.

On sait que la lumière blanche se décompose au moyen du prisme en diverses couleurs, que l'on peut rapporter à trois principales couleurs simples qui sont : le rouge, le jaune et le bleu, et que le mélange de trois rayons lumineux colorés chacun d'une de ces trois couleurs reproduit la lumière blanche.

En teinture et en peinture, le mélange dans des proportions convenables des trois couleurs primitives simples donne du gris plus ou moins foncé, suivant le degré d'intensité des trois couleurs élémentaires.

Le même résultat est encore obtenu lorsque l'on mélange une couleur simple et une couleur *binaire* (composée de deux couleurs simples) ne contenant pas la couleur simple avec laquelle elle est mélangée. Ainsi :

Le rouge et le vert qui contient . .	jaune, bleu.
Le jaune et le violet.	rouge, bleu.
Le bleu et l'orange	rouge, jaune.

Le vert, le violet et l'orangé sont dits *complémentaires* du rouge, du jaune et du bleu, et réciproquement.

Une couleur complémentaire d'une autre couleur est donc celle qui, mélangée avec elle dans une proportion convenable, donne du gris.

En raison de la disposition donnée à la table chromatique, ces complémentaires se trouveront avec facilité, puisque deux gammes complémentaires l'une de l'autre parmi les couleurs franches contiendront toujours un diamètre du cercle, et deux gammes complémentaires dans les couleurs rabattues seront contenues dans un des plans normaux passant par le centre de la table. Pour que ces deux gammes soient complémentaires, il faut aussi qu'elles soient rabattues au même degré.

Le rôle des couleurs complémentaires est d'une grande importance dans la teinture; il permet en effet de faire des couleurs rabattues sans ajouter de noir aux couleurs franches, mais leurs complémentaires dans une proportion plus ou moins grande, suivant que l'on veut rabattre plus ou moins complétement la couleur ou arriver à du gris par neutralisation complète.

La théorie de l'*azurage des blancs* et celle *du noir* sont également basées sur les effets produits par le mélange des couleurs.

Des couleurs juxtaposées s'influencent réciproquement d'une certaine manière, tant sous le rapport du ton que sous celui de la nuance, et l'ensemble de ces phénomènes a été appelé *contraste des couleurs*. Il se divise en

Contraste simultané. . .	de ton, de nuances.
Contraste successif,	
Contraste successif mixte.	

Nous donnerons quelques explications sur ces différents effets, dont la connaissance est indispensable pour les arts qui emploient les couleurs, et particulièrement pour la teinture et la fabrication des toiles peintes.

Lorsque deux tons différents d'une même gamme sont juxtaposés, les parties des deux tons qui avoisinent la ligne de contact sont modifiées. Ainsi, le ton clair est plus clair qu'il n'est réellement, et le foncé est plus

foncé. Cet effet diminue à mesure qu'on s'éloigne de la jonction des deux tons. Ainsi le ton le plus foncé semble se dégrader de la ligne de jonction *ab* à la ligne *cd*, et le ton clair de la ligne *cf* à la ligne *ab*, où il semble le plus clair, bien que chacun de ces tons soit d'une teinte uniforme dans toutes ses parties (pl. 49, fig. 4).

Lorsque deux nuances différentes sont juxtaposées, chacune d'elles est, surtout dans les parties voisines de la ligne de contact, influencée de la complémentaire de l'autre. Ainsi le gris, le blanc ou le noir, placés à côté du rouge, le font paraître verdâtre près de la ligne de contact; le jaune le rend violet ou lilas; le bleu le rend orangé ou roux.

Lorsque deux couleurs sont placés à côté du gris, du blanc ou du noir, la complémentaire qui s'ajoute à chacune d'elles en modifie la nuance; le contact est appelé alors *simultané et mixte.*

Exemple : Le rouge placé à côté du jaune sera violeté par la complémentaire du jaune, et le jaune sera verdi par la complémentaire du rouge.

Si, dans les deux couleurs juxtaposées, il y a une couleur commune aux deux, elle tend à s'affaiblir.

Exemple : Jaune et vert, le jaune sera plus orangé à cause du rose que lui donne le vert, et le vert plus bleu par le violet que le jaune lui apporte. Mais le vert sera un peu rabattu par le violet qui l'influencera et qui, contenant du rouge, neutralisera une partie correspondante du vert et formera du gris.

En résumé, on voit que deux couleurs complémentaires, *juxtaposées*, devront s'embellir et se conserver réciproquement dans la nuance qui leur est propre, puisque les couleurs d'influence viendront encore rehausser l'éclat de chacune d'elles.

Contraste successif.

Lorsque l'on a regardé pendant un certain temps une couleur, et qu'ensuite on porte les yeux sur du gris, on le voit teinté de la complémentaire de cette couleur, de vert par exemple, si l'on a regardé du rouge, etc.

Le blanc et le noir sont également influencés comme le gris.

Contraste successif et mixte.

Si, au lieu de gris, de blanc ou de noir, c'est une autre couleur que l'on regarde après avoir fixé la première, la complémentaire de celle-ci s'ajoute à la seconde et la modifie suivant la loi du mélange : ainsi du bleu, regardé après avoir longtemps fixé du vert, sera violeté par le rouge, que cette seconde couleur lui communiquera.

Ces principes étant une fois établis, nous donnerons quelques unes de leurs applications.

Les dessins blancs, sur des fonds de couleurs foncées, sembleront plus vifs que sur des fonds plus clairs.

Si l'on veut produire des dessins blancs sur des fonds colorés, par exemple sur un fond vert, il faut que ces dessins soient légèrement verdâtres, pour former du gris en neutralisant la complémentaire rose que leur donnera le fond : s'ils étaient blancs, ils paraîtraient roses.

Lorsque l'on regarde longtemps une couleur rouge très éclatante, telle que le rouge d'Andrinople ou le rouge écarlate qui est fixé sur une assez large surface, on voit, à mesure que l'œil se fatigue, la couleur, dont la pureté et la vivacité charmaient d'abord, se ternir peu à peu, et faire place à une nuance briquetée très différente de la première. Cet effet est dû à la disposition que prend l'œil, à voir la complémentaire du rouge, qui est le vert; cette couleur s'ajoutant au rouge, en rabat une partie, ce qui donne lieu à une teinte brique. Cette explication est si vraie, que la vue fatiguée par du rouge, portée sur tous autres objets, les voit modifiés par du vert, jusqu'à ce que l'œil se soit reposé par l'observation de couleurs variées.

Ces phénomènes, dont nous pourrions donner d'innombrables exemples, avaient été aperçus depuis longtemps, et des explications plus ou moins satisfaisantes en avaient été données par plusieurs observateurs; mais c'est à M. Chevreul qu'appartient leur coordination et leur classement.

TEINTURE.

Les substances soumises à la teinture sont des fibres textiles, telles que le chanvre, le lin, le coton, la soie et la laine, qui ont été converties en fils et en tissus. Les trois premières substances sont formées en grande partie de cellulose; quant à la soie et à la laine, on ne peut les considérer comme des principes immédiats. Nous donnerons plus loin leurs propriétés et leur composition.

Pour extraire les fibres du lin et du chanvre, il est nécessaire de soumettre ces plantes à une opération qui a pour but de détruire une espèce de vernis insoluble dans l'eau, qui fait adhérer les fibres les unes aux autres, et dont il est important de les débarrasser pour obtenir des toiles de bonne qualité. Le procédé employé à cet effet est le *rouissage*. Pour exécuter cette opération, on sépare d'abord du chanvre et du lin, lorsqu'ils viennent d'être cueillis, les graines qui se détachent facilement par la dessiccation à l'air, puis on place les fibres dans des pièces d'eau, souvent sans écoulement, et on les y laisse plongées jusqu'à ce qu'il se manifeste un commencement de fermentation presque putride, si l'on en juge par

le dégagement gazeux qui s'opère et par l'odeur désagréable et insalubre des *routoirs*. Il est important de ne pas laisser cette fermentation durer trop longtemps, car après avoir opéré la décomposition de la substance résineuse, elle pourrait altérer la solidité des fibres textiles. On retire les bottes du routoir, on les laisse sécher à l'air et l'on sépare les fibres des chènevottes au moyen d'un appareil appelé *broie*.

Il est probable que dans le rouissage il se développe de l'ammoniaque qui réagit sur la substance résineuse du vernis et la dissout. On peut du reste opérer le rouissage en soumettant les plantes textiles à l'action faible des alcalis ou en plongeant les tiges dans une eau très légèrement acidulée avec l'acide sulfurique; on a soin dans ce cas de débarrasser les fibres de l'eau acidulée par de nombreux lavages à l'eau pure.

On a essayé d'enlever la substance résineuse par des moyens mécaniques qui auraient eu l'avantage de prévenir l'altération des fibres et les émanations insalubres des routoirs; mais ces moyens sont inefficaces. A l'œil, le chanvre et le lin ainsi préparés ont une apparence satisfaisante; mais si on les touche, comparativement avec des filasses rouies, on reconnait facilement qu'ils n'ont pas autant de douceur et de moelleux et qu'ils doivent encore contenir de la substance résineuse. Les tissus qui en proviennent sont secs; ils perdent sensiblement de leur poids au lessivage, et présentent tous les inconvénients des *toiles creuses*.

En Belgique et en Allemagne, dans les localités éloignées d'eaux propres au rouissage, on expose le chanvre sur la terre à la rosée et à la lumière. Sous l'influence de ces deux agents et de l'air, il se fait un désagrégation par une sorte de combustion lente de la matière résineuse qui réunit les fibres ligneuses, et au bout d'un certain temps on peut regarder le chanvre comme convenablement roui. Ce procédé présente pourtant plusieurs inconvénients: la matière résineuse est irrégulièrement détruite dans les différentes parties qui ne peuvent être placées dans les mêmes conditions d'humidité et d'exposition à la lumière, et il reste dans les filaments des matières solubles qui, n'étant séparées que dans les opérations de lavage que l'on fait subir au chanvre après la filature et le tissage, laissent une toile d'un tissu lâche qui ne présente plus une résistance suffisante.

RASAGE DES ÉTOFFES.

Les tissus de coton et de laine, pour conserver la pureté du contour des dessins qu'on applique à leur surface au moyen de l'impression, doivent être soumis à un procédé destiné à enlever les poils et les aspérités qui pourraient entraver leur blanchiment et rendre leur teinture imparfaite. Le *rasage* des tissus de laine et de coton s'opère au moyen d'une machine appelée *tondeuse*, formée de deux cylindres, dont l'un est garni de brosses qui relèvent le duvet et les aspérités, et l'autre de couteaux placés en hélice qui les enlèvent.

GRILLAGE DES ÉTOFFES.

Après le rasage, les tissus de laine et de coton sont soumis à une opération destinée à enlever tout le duvet qui peut avoir échappé au rasage; on la nomme *grillage*. Pour griller une étoffe, on la fait passer très rapidement sur une plaque métallique chauffée au rouge blanc, ou bien on l'expose au-dessus de tubes en plomb, percés de trous presque capillaires, d'où s'échappe une flamme continue alimentée par de l'alcool en combustion; souvent aussi on la présente à la flamme du gaz de l'éclairage.

Quel que soit le procédé employé pour le grillage, il exige de la part de l'ouvrier de la dextérité et de l'intelligence. Le tisserand de toile commune grille ses étoffes en passant sur les pièces tendues une poignée de paille enflammée.

Les tissus de chanvre, de lin et de coton, ainsi préparés, ne réunissent pas encore cette condition de blancheur exigée par le consommateur, et qui est en même temps indispensable pour que les tissus de coton reçoivent efficacement la teinture; il convient donc de les soumettre à une opération destinée à enlever à leurs fibres la matière colorante qu'elles contiennent.

BLANCHIMENT.

On procéderait immédiatement à la décoloration des tissus destinés à la teinture, si l'on n'avait à agir que sur le ligneux et la matière colorante. Mais l'expérience a démontré que la fibre ligneuse contient encore une portion de cette substance résineuse qui n'a pas été complétement enlevée par le rouissage, et que le filage et le tissage, opérés au moyen d'un mélange appelé *parou*, et qui est destiné à *parer* la chaîne, apportaient encore dans les fils et tissus une certaine quantité de corps gras, de gélatine, et quelquefois aussi d'amidon et de farine. Toutes ces substances, étrangères au ligneux et à la matière colorante, doivent donc être soigneusement enlevées pour que le blanchiment soit efficace.

On a donné à cette opération préliminaire le nom de *dégraissage*.

En se fondant sur l'action qu'exercent les bases alcalines sur les résines, les corps gras et les matières colorantes naturelles des étoffes écrues, on a essayé de dégraisser les fils et les tissus en employant la soude et la potasse; mais on a bientôt reconnu que ces bases altéraient les tissus. Depuis deux ou trois années, on emploie quelquefois une dissolution de colophane dans la soude pour dégraisser les tissus de coton. Cette dissolution de colophane dans la soude dissout les résines plus facilement que la soude seule. Les toiles blanchies par cette méthode présentent, après la teinture, un fond beaucoup plus blanc que celles qui ont été blanchies sans addition de colophane.

La base qui est principalement employée est la chaux qui, à l'abri de l'air, n'exerce aucune action sur la fibre ligneuse.

DÉGRAISSAGE A LA CHAUX.

Cette opération s'exécute dans des appareils en bois fermés, à l'abri de tout contact de l'air et chauffés à la vapeur au moyen d'un tube plongeur partant d'un générateur voisin.

Par ce lessivage qu'on répète un certain nombre de fois, les corps gras sont convertis en acides et les tissus se trouvent débarrassés de toutes les substances solubles qui constituaient le parou, ainsi que d'une certaine quantité de matière colorante naturelle. Mais ces savons calcaires sont en partie insolubles et restent adhérents aux fibres. Pour les enlever, on détache mécaniquement, par plusieurs lavages, l'excès de chaux : on plonge les tissus dans de grandes cuves contenant de l'eau acidulée avec les acides sulfurique ou chlorhydrique. Cette opération se fait ordinairement à froid ; mais M. Persoz pense qu'on obtiendrait de meilleurs résultats si l'on élevait la température du bain à 70 ou 80°. Les savons calcaires sont décomposés, leurs acides gras restent mélangés avec les fibres ; dans cet état, on lave soigneusement les tissus, on les soumet, dans des appareils à lessiver, à l'action d'une dissolution de carbonate de soude, qui convertit les acides gras en savons solubles : ceux-ci dissolvent la résine, et, après plusieurs lavages, les tissus et les fils sont disposés à recevoir le blanchiment.

BLANCHIMENT SUR LE PRÉ.

Le procédé de blanchiment le plus anciennement connu et qui est encore pratiqué dans beaucoup de localités, surtout pour les tissus de chanvre et de lin, consiste à soumettre les tissus à l'action réitérée de l'air, de l'eau, de la lumière et de lessivages alcalins. Les toiles sont étendues sur une prairie. Si elles reçoivent pendant quelques jours l'influence simultanée du soleil, de l'air et de l'eau, on remarque que le principe colorant se modifie assez promptement, et au moyen de lessivages combinés avec l'exposition sur le pré, on parvient à obtenir un tissu parfaitement blanc.

BLANCHIMENT PAR LE CHLORE.

Vers l'année 1785, Berthollet proposa l'emploi du chlore pour décolorer les fils et les tissus de nature organique végétale. Cette belle découverte ne fut pas d'abord généralement appréciée à sa juste valeur. Berthollet avait conseillé l'emploi du chlore liquide ; mais à cette époque les procédés de dégraissage étaient encore inconnus ; de plus, l'action du chlore sur les substances organiques avait été peu étudiée, aussi les fabricants n'obtenaient assez souvent que des tissus inégalement blanchis et souvent altérés.

Pendant longtemps, d'après les indications de Berthollet, les fils et les tissus étaient soumis à l'action alternative des lessives et du chlore dissous dans l'eau jusqu'à leur complète décoloration ; le célèbre chimiste pensait que l'oxigène du chlore, que l'on considérait alors comme de l'acide muriatique oxigéné, agissait sur la matière colorante en lui enlevant de l'hydrogène, et que la matière colorante ainsi modifiée avait acquis la propriété de se dissoudre dans les alcalis. Cette théorie ne peut plus être admise, puisqu'il est prouvé que le chlore est un corps simple ; mais le fait de la décoloration des fibres ligneuses par le chlore est resté acquis à la science et à l'industrie. La présence de l'eau est nécessaire dans cette réaction ; car le chlore sec n'agit pas sur des toiles complétement sèches, à moins cependant qu'on ne fasse intervenir la lumière.

On admet généralement aujourd'hui que le chlore agit sur les matières colorantes, décompose l'eau en formant de l'acide chlorhydrique et de l'oxigène à l'état naissant qui se porte sur la matière colorante. Dans cette hypothèse, l'action du chlore sur la matière colorante peut être assimilée à celle de l'oxigène ou de l'eau oxigénée sur ces mêmes substances.

BLANCHIMENT AU CHLORURE DE CHAUX.

Depuis plusieurs années, on a substitué au chlore l'emploi du chlore uni aux alcalis, et l'on appliqué le chlorure de chaux au blanchiment des fils et tissus. Mais le chlorure de chaux n'ayant aucune action sur les matières colorantes, il est nécessaire de faire intervenir dans son emploi l'acide carbonique de l'air, ou tout autre acide pouvant se combiner avec la chaux et dégager le chlore. M. Persoz fait observer que le chlorure de chaux, qui n'altère pas les matières colorantes, agit très énergiquement, surtout à une température élevée, sur les fibres, lors même qu'il est étendu d'eau, et il appelle toute l'attention des fabricants sur cette action.

Le chlorure de chaux employé au blanchiment doit être dissous dans l'eau ; souvent le chlorure de chaux du commerce contient du chlorate de chaux qui s'attache aux tissus, et lorsqu'on les plonge dans un bain acide il se produit de l'acide chlorique qui altère les tissus, surtout aux points saillants et ouvragés.

La dissolution de chlorure de chaux n'est pas toujours employée, dans les ateliers de blanchiment, au même degré de densité ; elle agit avec lenteur lorsqu'elle est étendue d'eau de manière à marquer 1° ou 2° de l'aréomètre ; mais alors elle présente l'avantage de ne pas altérer les tissus.

Lorsque la dissolution de chlorure de chaux a pénétré intimement les tissus, on les expose à l'action de l'acide carbonique de l'air en les laissant étendus dans l'atelier sur des cailloux siliceux, ou bien on les plonge dans un bain acidulé d'acide sulfurique, ou mieux encore d'acide chlorhydrique : dans l'un et l'autre cas, le chlore du chlorure est éliminé

et il agit sur la matière colorante. Les tissus sont plongés ensuite dans un bain alcalin qui dissout la matière colorante que le chlore a modifiée. Cette opération peut être recommencée un certain nombre de fois, suivant le degré de blancheur qu'on désire obtenir, ou suivant le besoin des opérations de teinture subséquentes.

VITRIOLAGE DES TOILES.

Les toiles amenées à cet état, soit par le procédé que nous venons de décrire, soit par l'exposition sur le pré, subissent une dernière opération appelée *vitriolage*, qui consiste à les plonger dans un bain chaud acidulé par l'acide sulfurique.

Cette opération a pour but de détruire et de dissoudre les dernières traces de matière colorante qu'on voit quelquefois reparaître au bout d'un certain temps sur les tissus, et d'enlever les oxides métalliques qu'auraient pu laisser les substances employées dans le blanchiment, ou que les fibres auraient puisées dans le sol. Les tissus doivent en dernier lieu subir des lavages réitérés pour qu'ils ne retiennent aucune trace du vitriolage. Comme il est difficile par le degorgeage d'enlever tout l'acide dont l'étoffe a été imprégnée, il est mieux d'employer l'acide chlorhydrique à cause de sa volatilité, au lieu de l'acide sulfurique qui, en se concentrant sur l'étoffe par le séchage, l'altère profondément. Si les tissus devaient passer à des lavages alcalins, la nature de l'acide serait indifférente.

DÉCREUSAGE, DÉGOMMAGE, CUITE DE LA SOIE.

L'action énergique des alcalis libres sur les matières animales fait employer le savon pour le décreusage de la soie. Les quantités de savon varient suivant que la soie est jaune ou blanche. A Lyon, on fait bouillir pendant quatre heures 4 parties de soie jaune avec 1 partie de savon dissous dans l'eau; la soie écru-blanc est soumise à deux ébullitions, l'une de quinze minutes et l'autre de quatre heures. Dans chaque opération, on emploie 30 parties de savon pour 100 parties de soie. M. Roard a constaté qu'une aussi longue ébullition altère la soie sans opérer le décreusage; il lui a substitué avec avantage pour les soies écru-blanc ou jaune, après une macération d'une demi-heure, une ébullition d'une heure dans 15 parties d'eau contenant une quantité de savon qui varie avec la teinte qu'on veut obtenir. Lorsque la soie écrue a été soumise aux opérations précédentes, on la plonge pendant dix ou quinze minutes dans une eau contenant 15 gr. de carbonate de soude par pièce; on dégorge ensuite; on immerge les soies dans une eau très légèrement acidulée d'acide sulfurique, et l'on termine en lavant la soie à l'eau chaude et à l'eau froide.

Les tissus dont la soie a été préalablement blanchie ne sont soumis qu'à une ébullition d'une heure dans un bain contenant 60 grammes

de savon et 500 grammes de son pour 10 mètres de tissu. D'après M. Persoz, le son agirait en vertu de l'acide qu'il contient et qui saturerait l'excès d'alcali du savon.

Les tissus de soie ainsi préparés sont en état de supporter les teintures foncées; mais ils doivent être soufrés lorsqu'ils sont destinés à recevoir des couleurs claires.

DÉGOMMAGE DE LA SOIE.

Les soies écrues sont mises en poches et plongées dans un bain de savon dans lequel la proportion de savon est à la proportion de soie dans le rapport de 1 à 4. Lors de l'immersion des soies, la température doit être d'environ 80 à 90°, et l'ébullition est prolongée pendant deux heures. La soie est sortie des poches, tordue à la cheville, remise en poches avec la même quantité de savon et bouillie encore deux heures ; elle est retirée, tordue, dégorgée de son savon à l'eau, lorsqu'on veut la teindre, et laissée sur le savon, lorsqu'elle doit être soufrée.

La première opération se nomme *dégommage* et la seconde *cuite*. Dans ces opérations, la soie, qui était roide et terne, perd environ un quart de son poids et devient flexible et brillante.

DÉSUINTAGE.

La laine, dans l'état où l'agriculture la livre au commerce, est empreinte d'une substance graisseuse connue sous le nom de *suint*, qui se manifeste au toucher et surtout à l'odorat.

La laine fine contient plus de suint que la laine commune. M. Chevreul a reconnu qu'une laine peut perdre au désuintage 58 pour 100 de son poids. Les laines communes, suivant M. Thénard, contiennent le quart de leur poids de suint, et celle de mérinos les deux tiers.

Pour désuinter la laine, on la lave d'abord pour enlever les matières solubles qui lui sont adhérentes, puis on la plonge et on la remue pendant un quart d'heure dans de l'eau à 40 ou 50°, contenant le quart de son poids d'urine ammoniacale ; au bout de ce temps, on la met dans des paniers qu'on porte dans une eau courante pour enlever la combinaison ammoniacale soluble qui a dû se former. Souvent les laveurs de laine se contentent de l'action de l'eau de suint ou de celle d'une petite quantité de savon.

La laine ainsi désuintée a été étudiée par M. Chevreul sous le rapport de sa composition. Il a reconnu que, lorsqu'on la fait digérer successivement dans de l'alcool et de l'éther, elle perd 17 pour 100 de son poids, que cette perte est due à la dissolution d'une substance grasse, essentielle à la laine, qui est composée d'une matière solide, grasse, cristalline, fondant à 60°, et d'une autre matière grasse, fluide. Ces deux corps gras

supportent sans s'acidifier l'action des alcalis, tandis que la laine, traitée à chaud par des dissolutions concentrées de potasse ou de soude, donne naissance à un acide azoté.

En poussant plus loin ses investigations, M. Chevreul a reconnu qu'une dissolution de carbonate de soude, dans laquelle a digéré de la laine traitée comme il vient d'être dit, donne des traces évidentes de sulfure de sodium, car un sel de plomb noircit lorsqu'on le verse dans cette dissolution et l'acide sulfurique en dégage de l'acide sulfhydrique. A cette démonstration de la présence du soufre dans la laine déjà si évidente, M. Chevreul ajoute ces nouveaux caractères : la laine, traitée d'abord par un alcali faible, laisse dégager de l'acide sulfhydrique lorsqu'on la fait bouillir avec un acide faible; mise en ébullition avec un sel de plomb, elle se colore en noir; enfin elle se colore en brun lorsqu'on la plonge dans une eau tenant en suspension de l'acide stannique ou quelques unes de ses combinaisons salines.

Il est à remarquer que, pour obtenir ces résultats d'une manière sensible, il est nécessaire que la laine ait subi l'action d'un alcali faible. M. Chevreul pense donc que le soufre fait partie essentielle de la laine, et que sa présence ne devient appréciable que lorsque, par l'action de l'alcali, les autres principes de la laine ont subi un commencement de séparation.

Dans la teinture sur laine, il est important de ne pas confondre la laine provenant d'animaux vivants avec celle qui vient d'animaux morts ou malades; cette dernière se prête difficilement aux opérations de la teinture.

SOUFRAGE.

Le soufrage consiste à exposer les tissus humectés à l'action du gaz acide sulfureux produit par la combustion du soufre. Le soufrage se pratique ordinairement en fabrique dans des chambres bien calfeutrées de 5 mètres de côté sur 6 d'élévation; les tissus sont disposés avec soin pour que toutes leurs parties soient en contact avec le gaz. Du soufre brûlant dans des capsules est introduit dans ces chambres par des ouvertures pratiquées aux angles inférieurs de la pièce, et la combustion est entretenue au moyen d'ouvertures à clapet placées aux angles supérieurs du bâtiment, par lesquelles on renouvelle l'air.

On a proposé de substituer au gaz acide sulfureux une dissolution de cet acide dans l'eau, qui aurait l'avantage de ne pas laisser dans les pores de l'étoffe du gaz acide sulfureux qui se change, à la longue, en acide sulfurique et détermine l'altération et la décoloration de l'étoffe. Mais ce procédé, proposé il y a près d'un demi-siècle par Oreilly, n'a pu encore pénétrer dans la fabrication.

Les petites pièces de laine ou de soie peuvent être soufrées au moyen de paniers coniques entourés de toiles, dans l'intérieur desquels on suspend les tissus; on place un fourneau sur le sol et l'on y jette de temps à autre de petites quantités de fleur de soufre.

MORDANÇAGE.

Les fils et tissus ne sont teints que sous certaines conditions qu'il convient d'accomplir. La substance colorante doit devenir insoluble; car si l'on plonge, sans aucune préparation, un tissu dans une dissolution de matière tinctoriale, le tissu se colorera, mais cette couleur pourra être enlevée par le simple lavage du tissu.

Il existe des matières colorantes qui se combinent directement avec les tissus; mais il en est d'autres qui sont solubles dans l'eau et ne se fixent sur les étoffes qu'au moyen d'un intermédiaire que l'on appelle un *mordant*.

Le *mordant* est un agent chimique qui doit avoir pour principales propriétés de former, avec les matières colorantes et les tissus, une combinaison qui soit le moins possible altérée par l'air, le soleil, l'eau pure ou l'eau de savon; de ne pas abandonner un acide qui puisse attaquer les tissus; d'être composé de manière à ce que l'oxide, qui doit entrer en combinaison, se sépare facilement de l'acide; d'être incolore lorsqu'il s'agit d'appliquer le mordant sur des étoffes auxquelles on veut donner des teintes qui tiennent de la couleur propre de la matière colorante, ou de ses modifications par les acides ou les alcalis.

Les mordants incolores les plus employés sont : l'alun, l'acétate d'alumine, les chlorures d'étain; les mordants colorés sont : l'acétate, le sulfate de fer, la noix de galle et les sels de cuivre.

L'alun est de tous les mordants celui dont on fait le plus d'usage; nous allons indiquer comment on pratique l'*alunage* des différentes fibres textiles.

ALUNAGE.

Pour opérer l'alunage, on élève ordinairement la température du bain dans lequel on plonge les tissus. La soie cependant doit être alunée à froid. Avant d'aluner la laine et dans la crainte qu'elle ne retienne quelques portions de matière grasse, on la fait bouillir pendant une heure dans de l'eau de son; on la dégorge, puis on la maintient pendant deux heures à peu près, en la remuant fréquemment, dans une dissolution bouillante de 250 parties d'alun pour 8,500 parties d'eau : on ajoute à l'alun de la crème de tartre qui agit sur le carbonate de chaux que l'eau tient en dissolution, et probablement aussi par voie de double décomposition en convertissant une partie de l'alun en tartrate d'alumine, dont la base est plus disposée

que l'alun à abandonner son acide pour se combiner avec les fibres. La laine ainsi alunée doit être abandonnée pendant deux jours à elle-même pour favoriser la combinaison du mordant avec l'étoffe.

Ainsi que nous l'avons dit, l'alunage de la soie se fait à froid; la soie, maintenue pendant quinze ou seize heures dans une dissolution contenant 1/60 d'alun, est retirée au bout de ce temps et lavée avec soin. Ce bain peut servir plusieurs fois en ajoutant de temps en temps de l'alun pour remplacer celui qui est absorbé. Cependant, comme la soie abandonne dans cet alunage quelques portions de sa substance, il arrive un moment où le bain exhale une odeur putride, et alors il ne peut plus servir que pour l'alunage de couleurs foncées.

L'alunage du coton, du chanvre et du lin s'opère en plongeant ces tissus dans de l'eau tiède, qui tient en dissolution une partie d'alun sur quatre de tissu; au bout de vingt-quatre heures, on retire les étoffes du bain pour les teindre et les laver à l'eau courante.

On emploie pour l'alunage assez généralement l'alun du commerce; mais comme ce sel contient une certaine portion de fer, il ne peut convenir pour obtenir des teintes claires, telles que le jaune de gaude, ainsi que l'ont reconnu MM. Roard et Thénard : on lui substitue alors l'alun de Rome ou tout autre alun dont la pureté aura été préalablement constatée.

MORDANTS D'ALUMINE.

On mordance souvent les fibres textiles avec l'acétate d'alumine qui est principalement employé après avoir été empâté avec de l'amidon ou de la gomme. Ce sel paraît ne pas se combiner intégralement, comme l'alun, avec les tissus et la matière colorante; on remarque qu'il se dégage, pendant le séchage des étoffes, des quantités notables d'acide acétique; le tissu absorbe d'abord l'acétate, il en conserve une certaine proportion, puis se combine avec une partie de la base de ce sel.

On prépare l'acétate d'alumine en décomposant l'alun par l'acétate de plomb; les quantités de ce dernier sel que l'on doit employer pour cette décomposition sont variables; il paraît que, dans différentes opérations de teinture, il importe que le mordant d'*acétate d'alumine* retienne une certaine quantité de sous-sulfate d'alumine dissous par l'acide acétique.

Comme on se sert de l'acétate de plomb pour produire des mordants d'alumine, il importe que cet acétate soit exempt de cuivre et de fer; les cristaux doivent être très blancs : ils contiennent du cuivre ou du fer s'ils sont azurés ou chamois. Comme il importe de s'assurer de la pureté du sel de plomb pour certaines teintures délicates, M. Persoz conseille de traiter 10 gram. d'acétate de plomb en dissolution très concentrée par 3 gram. d'acide sulfurique étendu de pareille quantité d'eau; lorsque le sulfate de plomb est formé, on étend d'eau, on décante, on filtre et l'on

fait évaporer la liqueur jusqu'à siccité pour chasser l'acide acétique ; on essaie ensuite le résidu avec l'acide sulfhydrique et le cyanoferrure de potassium.

Pour la préparation de l'acétate d'alumine, on a substitué avec économie dans beaucoup de circonstances le pyrolignite de plomb à l'acétate de plomb. On emploie aussi quelquefois l'acétate de soude.

MORDANT D'ÉTAIN.

Le protochlorure d'étain est surtout employé dans le mordançage en raison de l'affinité de sa base pour les tissus, qui est telle que l'oxide d'étain se substitue en presque totalité à l'alumine contenue dans une laque alumineuse déjà fixée sur une étoffe ; cette affinité est d'autant plus forte que le protochlorure est décomposé par l'eau en sel acide soluble et en sel basique qui se combine avec le tissu. Pour éviter l'altération que fait éprouver aux étoffes, et surtout au coton, l'acide chlorhydrique mis à nu dans cette décomposition, M. Persoz a proposé d'employer un acétate alcalin qui fonctionne à la manière d'une base.

Le chlorure d'étain sert surtout à fixer sur les tissus la couleur écarlate de la cochenille et quelques couleurs de garance ; il est employé dans les applications des couleurs sur les tissus, et surtout de celles qui s'opèrent à la vapeur.

Pour un certain genre d'impression, on mordance les toiles, soit en protochlorure, soit en deutochlorure d'étain. Il suffit alors de passer à froid les toiles dans la dissolution de ces sels dans l'eau ; suivant la concentration du bain, on les y laisse s'imbiber plus ou moins longtemps, et on les plonge un plus ou moins grand nombre de fois dans le bain. On a remarqué depuis longtemps qu'une addition d'acide sulfurique activait l'absorption du mordant. Les toiles étant suffisamment imprégnées, on les enroule autour d'un cylindre en bois, après toutefois les avoir exprimées entre deux cylindres très rapprochés et recouverts de toiles. Les rouleaux autour desquels sont enroulées les toiles mordancées sont disposés horizontalement, et l'on a soin de leur faire subir de temps en temps un demi-tour pour que toutes les parties de la toile soient uniformément imprégnées. Au bout de quelques heures, on peut déjà dérouler les toiles et les laver à grande eau. On a remarqué que par la dessiccation à froid ces étoffes mordancées se combinaient mieux aux matières colorantes que si elles étaient séchées à chaud.

MORDANT DE FER.

On fait un grand usage comme mordant, pour les teintures foncées, de l'acétate de fer, dont la base, comme l'alumine, abandonne assez facile-

ment l'acide pour se combiner avec les tissus. Ce sel peut être préparé, comme l'acétate d'alumine, au moyen du sulfate de fer et de l'acétate de plomb, mais on l'obtient généralement en faisant agir directement l'acide acétique ou l'acide pyroligneux sur de vieilles ferrailles placées dans des tonneaux.

Il existe encore plusieurs autres mordants, tels que le savon, les corps gras, les alcalis, les acides, et principalement l'albumine, qui agit d'une manière toute spéciale.

MORDANT D'ALBUMINE.

Si l'on délaie dans une dissolution de blanc d'œuf des matières colorées insolubles, telles que l'outremer, les oxides de fer, de chrome et les laques, que l'on imprime sur des étoffes avec cette espèce de pâte et qu'on expose le tout à un courant de vapeur d'eau, l'albumine se coagule et son mélange avec la substance colorée attachée au tissu a perdu entièrement la propriété de se dissoudre dans l'eau.

Ce procédé, qui a pris place dans l'art d'appliquer les couleurs sur les tissus, est maintenant assez apprécié pour qu'on ait cherché à le pratiquer d'une manière économique. Ainsi on a cherché à remplacer l'albumine par d'autres matières, le gluten par exemple. M. Paraff s'est servi avec avantage d'une dissolution de gluten dans l'ammoniaque.

La colle de poisson et la gomme adragante mélangées se prêtent aussi à ce genre d'impression. M. Persoz a constaté que du lait écrémé très rapproché produisait un très bon effet lorsqu'on y ajoutait une certaine quantité d'hydrate de chaux.

BOUSAGE, DÉGOMMAGE, FIXAGE.

Avant de soumettre les tissus de coton mordancés à la teinture ou à l'impression, on leur fait subir une opération qui a pour but, suivant M. Kœchlin, de déterminer l'entière combinaison des mordants avec les tissus, d'enlever la plus grande partie des substances solubles qui ont servi à épaissir le mordant, et enfin de séparer les petites quantités de mordants qui n'ont pas contracté de combinaison avec l'étoffe.

Cette opération, connue sous le nom de *bousage*, de *dégommage*, est désignée souvent sous le nom de *fixage*. On la pratique, soit au moyen d'un bain contenant du phosphate de soude et de chaux ou un arséniate de potasse et de chaux, soit en soumettant les tissus à une dissolution de sel ammoniac ou de bicarbonate de soude, soit enfin en les plongeant dans un bain de bouse de vache, d'où est venu le nom de *bousage*.

Nous transcrivons ici l'analyse de la bouse de vache exécutée par M. Morin :

Eau.	70,00
Bubuline.	1,60
Matière biliaire	0.60
Résine verte et acides gras (butyrique, oléique et margarique).	1,52
Albumine	0,40
Matière fibreuse	24,08
Matières salines, carbonates, phosphates, chlorures, silice, ammoniaque et fer. . .	2,00

Le choix de la bouse ne paraît pas indifférent; celle d'animaux nourris avec du fourrage semble mériter la préférence.

Le bousage se pratique dans deux cuves remplies d'eau contenant de 6 à 7 pour 100 de bouse. Au bain de la première cuve, on ajoute de la craie en quantité suffisante pour saturer l'excès d'acide que certains mordants abandonnent sur les tissus; la seconde cuve ne contient que de l'eau et de la bouse. La température des bains varie avec les différents mordants et avec la nature des tissus.

TEINTURE.

L'opération de la teinture se fait ordinairement en plongeant les fibres textiles mordancées dans une dissolution de matière colorante dont la température est élevée, et en les y laissant pendant un certain temps.

Lorsque la matière colorante est insoluble dans l'eau, on la combine avec un agent chimique qui la dissout. Dans cet état, elle peut pénétrer dans l'intérieur des fibres, et en faisant intervenir un corps qui dégage la matière colorante de sa combinaison, elle reprend l'état solide, et se fixe dans l'intérieur du tissu, dans lequel elle avait pénétré à l'état de dissolution; il est possible pourtant qu'en devenant gélatineuse, la matière colorante ait une légère affinité pour l'étoffe, et se fixe en petite quantité à sa surface (indigotine de cuve, carthamine).

D'autres fois, on a recours à des dissolvants particuliers qui abandonnent ensuite la matière colorante, dont l'affinité pour le tissu surmonte alors la force de dissolution du liquide (matière colorante de l'orcanette, anchusine), (matière colorante de l'orseille, orcine), (matière colorante du rocou, bixine).

Dans le cas le plus simple, les matières colorantes se dissolvent dans l'eau, et se fixent sur les tissus lorsqu'on élève la température du bain (racine de noyer, brou de noix, etc.).

La teinture des fibres textiles peut s'opérer directement sur les fibres, ou lorsqu'elles ont été converties en fils ou en tissus; mais l'action mécanique qu'elles ont subie dans cette conversion les rend bien moins propres à la teinture; leur couleur est moins riche et moins solide; et dans le

commerce, on fait une grande différence entre les étoffes teintes en fibres et celles teintes en pièces.

L'art d'imprimer les couleurs sur tissus a longtemps consisté dans l'application d'une substance, telle que l'indigo, qu'on rend soluble et qui, par le contact de l'air, reprend son premier état en se combinant au tissu, ou bien dans l'application des mordants aux places sur lesquelles on voulait fixer les couleurs que l'on plonge ensuite dans un bain de teinture : la couleur se fixait sur les portions d'étoffes qui avaient été mordancées. A ce procédé, qui ne pouvait donner que des dessins uniformément colorés, est venu se joindre l'application directe sur les étoffes, au moyen de planches ou de cylindres gravés en reliefs ou en creux, de la matière colorante mélangée, soit avec un épaississant, soit à l'état de pâte avec un mordant, tel que l'acétate d'alumine, disposé à abandonner sa base pour former, soit à froid, soit à chaud, une combinaison ternaire entre l'étoffe, l'oxide et la matière colorante.

ÉPAISSISSAGE.

Pour répandre uniformément une matière colorante à la surface d'une étoffe, il suffit de faire passer la matière colorante à l'état liquide, à la faveur d'un dissolvant convenablement choisi. Quand, au contraire, une couleur doit être appliquée sur des points déterminés de l'étoffe pour y contribuer à la formation d'un dessin plus ou moins régulier, il faut de toute nécessité qu'elle soit préalablement épaissie ; autrement elle subirait bientôt une action physique déterminée par la force attractive et capillaire du tissu, qui, donnant lieu à des infiltrations de matières colorantes en zones plus ou moins concentriques et à des tons essentiellement différents, enlèverait aux formes leur régularité et à la couleur elle-même sa nuance naturelle.

La première qualité que l'on doit chercher dans un *épaississant*, c'est de ne point partager avec le tissu le pouvoir de s'unir aux matières colorantes ; autrement, en enlevant l'épaississant, on ferait disparaître aussi la couleur.

Les substances que l'on a reconnues les plus propres à l'épaississage des couleurs, sont : 1° l'amidon, la fécule et les farines ; 2° la gomme Sénégal, et, pour remplacer cette gomme, l'amidon et la fécule torréfiés, la dextrine ; en un mot, les dérivés des substances amylacées.

Aux épaississants que nous venons de citer, il faut ajouter :

La *terre de pipe*, qu'on emploie non seulement pour prévenir le retrait trop brusque d'une couleur qui contracterait le tissu, mais encore pour s'opposer au coulage d'une couleur trop claire, et la maintenir sur le point même où elle a été déposée, et enfin pour aider au nettoyage de la couleur, qu'elle rend toujours plus attaquable par l'eau.

La *gélatine*, qui a pour effet de donner plus de corps à la couleur, sans augmenter sensiblement le poids de la matière solide qui l'épaissit, tout en contribuant, par les modifications qu'elle éprouve en présence d'un acide, à rendre cette couleur hygrométrique.

Dans le même but, et surtout pour éviter la coagulation d'une couleur, on emploie aussi le chlorure et l'azotate de zinc, et enfin le saccharate de chaux.

Il faut avoir égard dans l'épaississage :

1° A la température qu'exige l'épaississant ;

2° A l'état de saturation de la liqueur ;

3° Aux doubles décompositions qui peuvent avoir lieu ;

4° Au degré de consistance que doit avoir la couleur à imprimer ;

5° A l'intensité de la nuance que l'on veut obtenir ;

6° A la couleur de l'épaississant ;

7° A la superposition des couleurs.

Après avoir fait connaître la nature des épaississants, nous allons dire quelques mots de leur emploi :

Gomme Sénégal. On la dissout ordinairement dans l'eau, on en passe au tamis la solution concentrée, puis on l'ajoute dans des proportions déterminées aux couleurs qu'il s'agit d'épaissir. Pour éviter certains accidents, on fait disparaître les impuretés qui souillent la gomme en la lavant préalablement à l'eau froide; mais il est cependant des circonstances où on la fait dissoudre directement dans la couleur ou le mordant que l'on veut épaissir.

L'*amidon* s'emploie de deux manières : tantôt on en forme avec de l'eau un empois qu'on délaie ensuite dans la couleur; tantôt au contraire on l'emploie directement.

Dans ce dernier cas, l'opération se fait à feu nu dans des chaudières en cuivre, ou bien, si l'on veut éviter les altérations de la couleur sur les surfaces de chauffe, dans des vases à double fond chauffés à la vapeur : on doit toujours remuer avec soin à l'aide d'une spatule en bois.

La *farine* s'emploie comme l'amidon : il n'en est pas de même de l'*amidon grillé*. Quand il s'agit d'employer ce dernier corps, on ajoute peu à peu à la quantité nécessaire, pour épaissir un certain volume de couleur, une portion de ce volume suffisante pour former une pâte molle qu'on travaille longtemps, et que l'on amène ensuite au degré de viscosité voulu, en y ajoutant le reste de la couleur.

On emploie la *gomme adragante* soit en mucilage, soit en poudre; dans le premier cas, on la fait tremper dans un volume donné d'eau, où elle se gonfle, puis on l'ajoute à la couleur; dans le second, on l'incorpore au liquide coloré, après l'avoir délayé avec un peu d'alcool.

Voici les rapports dans lesquels ces épaississants entrent dans la composition des couleurs :

Pour 1 litre de couleur à épaissir, on prend :
De 150 à 170 gram. d'amidon ou farine ;
500 à 800 gram. amidon grillé ;
280 à 350 gram. gomme Sénégal ;
25 à 35 gram. gomme adragante.

On doit passer au tamis de soie toutes les couleurs, surtout celles qui sont destinées à être imprimées au rouleau, soit pour en séparer les impuretés que pouvait renfermer l'épaississant, soit pour détruire les grumeaux qui donnent lieu à des accidents fâcheux.

IMPRESSION A LA VAPEUR.

On a introduit depuis quelques années, dans l'art de la teinture, l'application de la vapeur à la fixation des matières colorantes sur tissus.

Depuis longtemps M. Chevreul a appelé l'attention des savants sur les modifications qu'éprouvent un certain nombre de corps lorsqu'on les soumet à l'influence de la chaleur : il a comparé ces changements à la coagulation de l'albumine et les a désignés d'une manière générale sous la dénomination de *phénomènes de coction*.

M. Persoz, qui a étudié spécialement l'impression sur étoffes, signale les circonstances dans lesquelles ce procédé est efficace : c'est surtout lorsqu'il s'agit de fixer les couleurs au moyen de mordants à acides organiques, ou de chlorure d'étain. Mais lorsqu'on veut fixer des substances telles que l'indigo, qui ne peuvent se combiner avec les fibres qu'après avoir subi une action chimique qui leur communique une solubilité momentanée, on conçoit que la vapeur ne peut leur transmettre cette propriété.

L'action de la vapeur appliquée à l'impression des tissus est complexe. Ce n'est pas seulement en leur communiquant une élévation de température qu'elle se manifeste, mais c'est en leur apportant aussi une portion d'humidité sans laquelle la matière colorante n'est pas fixée. M. Schwartz a soumis deux tissus colorés, l'un sec, l'autre humide, à l'action d'un fer chauffé à 100° : c'est sur ce dernier seulement que la couleur était fixée; elle se détachait de l'autre au moindre lavage.

Si l'appareil qui sert à fixer les couleurs est d'une grande dimension, on peut craindre que la vapeur n'y arrivant que successivement, ne se condense que sur certains points, produise une élévation de température sur d'autres et une grande irrégularité dans la fixation des couleurs; de plus, si l'on ne s'est pas assuré de la pureté des mordants relativement au cuivre qu'ils peuvent contenir, l'opération du vaporisage fait ressortir, sur les tissus de laine surtout, des taches cuivreuses bronzées. M. Chevreul a démontré que ces taches sont généralement dues à la combinaison du soufre de la laine avec le cuivre et quelquefois l'étain.

A ces difficultés viennent encore s'en joindre d'autres, relatives à la quantité d'eau et à la température nécessaire pour faciliter la réaction chimique qui fixe les couleurs ; et enfin, comme le fait observer M. Persoz, cette incertitude, déjà si grande pour le fabricant lorsqu'il s'agit d'une seule couleur, augmente encore lorsqu'on doit fixer à la fois plusieurs couleurs.

Il nous reste à faire connaître les procédés qui sont employés pour obtenir les trois couleurs primitives qui sont : le rouge, le jaune et le bleu, ainsi que les couleurs binaires, l'orangé, le vert et le violet ; celles qui pourraient contenir les trois couleurs primitives en diverses proportions, ou les couleurs dites *rabattues ;* enfin, le noir et ses dégradations ou le gris.

ROUGE.

Pour obtenir la couleur rouge, on emploie principalement la garance, la cochenille et le bois de Brésil.

Garançage. La teinture en rouge sur lin et sur coton, au moyen de la garance, consiste à plonger une étoffe *mordancée* dans un bain de garance : le temps d'immersion, la température, la quantité de garance varient suivant les teintes qu'on veut obtenir. Il est indispensable d'élever la température du bain très graduellement jusqu'à l'ébullition ; car si l'on faisait bouillir le bain immédiatement, il serait impossible de teindre d'une manière régulière.

La garance, pour donner une teinte vive et solide, doit contenir, suivant M. Persoz, une certaine quantité de craie ; si elle a été récoltée sur un terrain siliceux, comme celle d'Alsace, on doit en ajouter au bain, à moins que l'eau n'en contienne une certaine proportion. Cette addition doit être faite avec précaution ; un trop grand excès de craie enlèverait au bain une portion de sa matière colorante en affaiblissant le pouvoir tinctorial du bain. On fait usage, dans beaucoup de fabriques, d'eau distillée obtenue au moyen de la condensation de la vapeur des machines.

Le garançage sur laine réclame toutes les précautions que nous venons d'indiquer pour obtenir un beau rouge franc.

On y procède au moyen de deux opérations. L'une, appelée *bouillon*, a pour but de mordancer l'étoffe, qu'on fait bouillir à cet effet pendant trois heures dans un bain contenant pour 100 kilogr. de laine, 25 kilogr. d'alun et 6 kilogr. de tartre, et qu'on laisse séjourner pendant sept ou huit jours dans un endroit humide et fermé, après l'avoir retirée du bain.

L'autre, désignée sous le nom de *rougie*, s'opère en plongeant l'étoffe dans un bain contenant 50 pour 100 de garance d'Avignon du poids de la laine. Cette opération exige toute l'activité et l'attention de l'ouvrier pour présenter presque au même moment toutes les parties de l'étoffe au bain de garance et éviter les vergetures. Il faut s'arrêter au moment où le bain va entrer en ébullition pour éviter la fixation du principe jaune de

la garance ; on termine en lavant soigneusement l'étoffe sortant du garançage. Suivant M. Dumas, on obtient une couleur rouge plus vive et plus brillante en ajoutant au bain de garance quelques kilogrammes de composition écarlate.

Rouge d'Andrinople. C'est avec la garance qu'on obtient le *rouge turc* ou d'*Andrinople*. Les tissus sont plongés dans un bain composé d'huile, d'eau et de carbonate de soude dans la proportion de 2 parties de ce sel pour 100 d'huile : on voit qu'il ne s'agit pas ici de saponifier l'huile, mais seulement de l'émulsionner. Lorsque le tissu a été convenablement foulardé dans le bain, on le laisse reposer pendant dix à douze heures, puis on le met sécher à une température de 60° ; on réitère cette opération sept ou huit fois, et l'on termine en dégraissant le tissu au moyen d'une dissolution de carbonate de potasse à 2°.

Le tissu doit ensuite être soumis à l'engallage ou mordançage qu'on effectue avec une décoction de noix de galle et une dissolution d'alun portées à la température de 70° ; on le plonge ensuite dans un bain de craie chauffé.

Amené à ce point, le tissu est soumis à un premier garançage, auquel on procède en le plongeant dans un bain de garance tiède où on le maintient durant trois heures ; pendant le dernier quart d'heure seulement, le bain doit être bouillant. On retire l'étoffe et on la lave soigneusement.

On la soumet ensuite à un second engallage ou alunage, à un second bain de craie et de garance, puis on procède aux *avivages*. Le premier est donné aux tissus au moyen d'une ébullition à vase clos, pendant huit heures dans un bain qui tient en dissolution du savon et du carbonate de potasse en quantité égale au quart du poids du savon : dans le second et le troisième avivage, on substitue le chlorure d'étain au carbonate de potasse, et enfin on termine en passant l'étoffe au bain de son et en l'exposant à l'air.

Écarlate. Cette couleur rouge est donnée aux tissus par la cochenille.

Avant d'exposer le procédé qu'on emploie pour teindre une étoffe en écarlate, nous donnerons le moyen dont on se sert pour préparer le mordant spécial de cette couleur. Ce mordant est un composé de chlore et d'étain combiné ou mélangé à d'autres sels dont la composition varie suivant le procédé de fabrication. On emploie les proportions suivantes :

	kil.
Acide azotique	4,00
Chlorhydrate d'ammoniaque pulvérisé	0,500
Étain pur laminé	0,500
Eau	1,000

On verse l'acide azotique sur le chlorhydrate d'ammoniaque réduit en poudre et l'on ajoute l'étain par petites portions, pour éviter l'élévation de

température de la liqueur; puis on verse l'eau lorsque la dissolution est complète.

Le bichlorure d'étain est la base de cette préparation. Cependant on ne peut nier que les autres sels et l'excès d'acide non saturé n'agissent également sur la matière colorante de la cochenille employée pour faire l'écarlate.

Nous décrirons maintenant le procédé employé pour obtenir cette belle couleur.

Les fils de laine sont mis en macération pendant deux jours dans un lait de chaux contenant environ un quart du poids de la laine de chaux vive et 200 litres d'eau. Ces fils sont retournés de temps en temps, puis retirés et lavés.

On procède ensuite à la première opération appelée bouillon.

Dans une chaudière d'étain de 500 litres, on met, lorsque l'eau est portée à l'ébullition, 2k,500 de crème de tartre en poudre, puis environ 0k,100 de cochenille. On fait bouillir quelques minutes, et l'on ajoute 1k,250 de la dissolution d'étain décrite plus haut. Enfin on y plonge les 10k,000 de fils de laine qui sont maintenus dans la bouse au moyen de bâtons passés dans les écheveaux et dont les deux bouts s'appuient sur les bords de la chaudière. Une partie des fils restent donc hors du bain, ce qui produirait des inégalités de fixage sur l'étoffe, si l'on ne les retournait pas souvent bout pour bout : ce qui s'appelle *lisser*. Les bâtons portent le nom de *lissoirs*.

Après une heure ou deux, on enlève la laine et l'on fait un nouveau bain appelé *rougie*, qui est porté à l'ébullition ; on y ajoute 0k,500 de cochenille réduite en poudre et 0k,500 de dissolution d'écarlate. On y passe la laine jusqu'à ce qu'elle soit d'une belle couleur et que le bain soit *tiré*, c'est-à-dire jusqu'à ce que la matière colorante qui y était dissoute soit entièrement fixée sur l'étoffe. On retire ensuite le tissu, on le laisse refroidir ; on le lave et on le sèche.

Parmi les diverses matières fixées comme mordants sur l'étoffe, l'acide stannique joue le principal rôle, sa combinaison avec la carmine étant d'un beau rouge vif. Les acides tartrique, chlorhydrique et azotique donnent à cette couleur une nuance jaune que le lavage à l'eau peut modifier.

On peut faire l'écarlate avec un seul bain ; mais, dans ce cas, elle n'a pas cette nuance violacée qui semble glacer le fond rouge vif, et lui donne un aspect remarquable.

On obtient des modifications de l'écarlate, le *ponceau*, les *nacarats* et les *cerises*, en faisant entrer dans les bains du carthame et du bois de Brésil.

Carmin. On prépare pour la peinture une riche couleur rouge désignée sous le nom de carmin. Nous donnerons ici les différents procédés de préparation de cette couleur.

1° On fait bouillir pendant vingt minutes dans une chaudière qui ne reçoit la chaleur que dans la partie inférieure :

Cochenille	500 grammes.
Soude d'Alicante	7,6 —
Eau	18 litres.

Dans le vase retiré du feu, on ajoute :

Alun pur	24 grammes.
Crème de tartre	4 —

On agite le mélange, qui passe successivement de la teinte violacée à la teinte rosée et rouge vif : on y voit déjà en suspension quelques flocons de carmin. On décante à plusieurs reprises, jusqu'à ce que la liqueur ne laisse plus déposer aucune portion de cochenille. On y ajoute alors deux blancs d'œufs bien battus, on agite convenablement ; et si, comme on le remarque quelquefois, le carmin ne nage pas en flocons dans la liqueur, on la chauffe jusqu'à ce qu'il se produise à la surface ; on laisse reposer, on décante avec soin ; on lave, on jette sur une toile, et l'on fait sécher dans une étuve à 30°.

2° Dans la préparation que nous venons de décrire, on ne retire guère que 24 grammes de carmin, mais on en obtient encore 12 grammes environ, si dans la liqueur décantée, portée à l'ébullition, on projette deux blancs d'œufs battus. Ce carmin est presque aussi beau que le premier ; mais comme il est grenu, il se délaie mal et convient peu pour la peinture.

3° *Carmin à la colle.* On fait bouillir pendant quelques minutes dans 40 litres :

Cochenille	500 grammes.
Sous-carbonate de potasse	14 —

Dans le vase retiré du feu, on projette 32 grammes d'alun en poudre ; on agite, on laisse reposer, on décante soigneusement ; on remet sur le feu, et l'on ajoute 14 grammes de colle de poisson dissoute dans une suffisante quantité d'eau et passée au tamis de soie. Le carmin apparaît à la surface du bain ; on retire le vase du feu, on agite pendant un quart d'heure, on laisse déposer ; on décante, on lave et l'on met sécher.

Le carmin qui a subi une ébullition est moins vif que celui qui n'a supporté qu'une température peu élevée. L'ébullition n'a pour but que de favoriser la combinaison du carmin avec la colle ou l'albumine et d'en déterminer le dépôt ; pour obvier aux inconvénients de cette ébullition, on peut verser dans la liqueur, qui a déjà reçu la colle de poisson, une dissolution étendue de chlorure d'étain. Cette addition doit être faite avec beaucoup de précaution, à plusieurs reprises et jusqu'à ce que le carmin se sépare ; un excès de chlorure communiquerait au carmin une couleur

brune, tandis que le carmin qui a été préparé avec soin est aussi beau et plus léger que celui à l'œuf.

On utilise le résidu de la cochenille dont on a retiré le carmin pour la préparation des *laques carminées*. Dans une décoction de ce résidu, on verse une dissolution d'alun et quelques gouttes de chlorure d'étain ; on filtre, puis on ajoute dans la liqueur claire une dissolution de carbonate de soude.

La décoction de résidu de cochenille, abandonnée à elle-même pendant un certain temps, entre en fermentation et produit alors une belle matière colorante écarlate dont s'empare facilement l'alumine en gelée. Quand on a mêlé par fraude de l'extrait de bois de Brésil à la cochenille, on le reconnaît en traitant la cochenille par l'eau et soumettant ensuite cette eau à l'action du bichromate de potasse ; en faisant légèrement chauffer, l'extrait de cochenille prend une teinte brun foncé.

Rouge de Brésil. On obtient encore une belle couleur rouge au moyen du *bois de Brésil*. Le procédé pour teindre en rouge avec ce bois est le même que celui de la garance ; mais le rouge qui se produit est détruit par un acide et vire à l'amarante par l'action des alcalis.

Les couleurs données par le bois de Brésil sont surtout employées sur soie ; elles sont peu stables. D'après M. Persoz, on substitue le bois de Brésil à la cochenille, dans le genre *vapeur* et d'*application*.

BLEUS.

Bleu d'indigo. L'indigo est une des substances employées pour produire la couleur bleue ; d'après ce que nous avons indiqué sur la nécessité de rendre solubles les matières colorantes pour qu'elles entrent en combinaison avec les fibres textiles, on doit concevoir que l'indigo, étant tout à fait insoluble, doit subir une modification pour être employé dans la teinture. Nous avons dit que ce corps peut, en s'hydrogénant en présence des bases, passer à l'état d'indigo blanc soluble, et redevenir indigo bleu par son contact avec l'air ou avec d'autres corps tels que le chlore, qui lui enlèvent de l'hydrogène. C'est sur ce principe qu'est basé l'art de *monter les cuves* dans lesquelles on plonge les tissus destinés à recevoir le bleu d'indigo.

La cuve *vitriolique* est composée de 4000 litres d'eau, 20 kilogr. d'indigo, 16 kilogr. de protosulfate de fer et 20 kilogr. de chaux vive. Le sel de fer, décomposé par la chaux, abandonne son oxide, qui peut passer à l'état de peroxide en décomposant l'eau, puis hydrogéner l'indigo ; celui-ci, arrivé à l'état d'indigo blanc, se combine avec la chaux et forme une espèce de combinaison saline soluble.

Pour procéder à cette opération, on réduit l'indigo en poudre impalpable ; on éteint soigneusement la chaux ; ces substances, ainsi que le

sulfate de fer, sont projetées dans la cuve dont on élève la température au moyen d'un jet de vapeur.

Dans certaines fabriques, on brasse vivement ce bain pour faciliter l'action chimique et déterminer la précipitation du sulfate de chaux. M. Persoz pense qu'on arrive plus promptement au but par l'intervention de la chaleur, qui évite l'introduction de l'air dans la cuve et la précipitation de l'indigo.

L'opération est terminée au bout de dix à douze heures ; vingt-quatre heures après, le sulfate de chaux et l'excès d'oxide de fer sont précipités ; la liqueur qui les surnage est claire, d'un beau jaune, et si on la laisse exposée à l'air, elle ne tarde pas à se couvrir d'une pellicule cuivreuse d'indigo oxigéné appelée *fleurie*. Dans cet état, la cuve est disposée pour la teinture. On doit, si l'on ne s'en sert pas de suite, la tenir à l'abri du contact de l'air, et, à mesure qu'on en fait usage, il faut la *nourrir* par l'addition de nouvelles substances destinées à remplacer celles que la teinture a absorbées ou modifiées. Les matières destinées à hydrogéner et à dissoudre l'indigotine portent le nom de *brevet ;* il devient nécessaire de les ajouter aux cuves qui ont été aérées par le travail de la teinture, afin de désoxider et de dissoudre de nouveau l'indigotine précipitée.

Dans un atelier de teinture, on élève plusieurs cuves à différents degrés de force, de manière à faire passer les tissus successivement dans chacune d'elles, suivant la teinte qu'on veut obtenir.

Après chaque immersion dans la cuve, on expose le tissu à l'air ou dans une eau aérée, pour que l'indigo blanc puisse absorber l'oxigène, et l'on réitère la trempe jusqu'à ce qu'on ait obtenu la teinte qu'on recherche. Il est important de nettoyer les tissus après chaque cuvage, en les trempant dans une dissolution très légère de savon ou de carbonate de soude, et de les faire sécher à l'ombre pour préserver l'indigo de l'influence solaire.

Pour le bleu d'application ou d'impression, on emploie également de l'indigo blanc, réduit non pas par l'oxide de fer, mais par le sulfure d'arsenic rouge (réalgar).

On procède à cette opération avec du carbonate de potasse, de la chaux, de l'indigo et du réalgar. Après avoir fait bouillir ces substances pendant deux heures dans une quantité d'eau suffisante, on laisse reposer, on décante et l'on fait épaissir en ajoutant 250 grammes de gomme arabique par litre de liqueur.

Les étoffes de laine, avant de passer à la cuve d'indigo, doivent être dépouillées d'une certaine quantité de matière grasse qui empêcherait la fixation de l'indigotine. On les fait bouillir dans un sac de toile avec du son, dont la quantité est égale au quart du poids de la laine. Au bout d'un quart d'heure, on retire les laines qui sont lissées et on les plonge pendant une heure environ dans ce bain ; elles sont ensuite retirées, lavées et alunées. Cette opération s'appelle *ébrouissage*.

Pour la teinture de la laine en bleu, on procède autrement que pour le lin et le coton. L'hydrogénation de l'indigo s'opère au moyen de substances organiques végétales hydrogénées, telles que le pastel, le vouède et la garance; de là les noms de *cuves de pastel*, *de vouède*, etc.

Cuve de pastel. Pour monter une cuve de pastel, on introduit dans une cuve de la garance, du son et de la chaux; après quelque temps d'ébullition, on ajoute le pastel, puis on *pallie* la cuve, en la remuant avec un *râble*.

Au bout de quatre heures, on pallie de nouveau, en ayant le soin dans les intervalles de maintenir, au moyen de couvertures épaisses, la cuve à l'abri du contact de l'air. Le bain pendant quelque temps ne se fait remarquer que par l'odeur que lui ont communiquée les substances dont il se compose et par sa couleur brune. On continue de pallier toutes les trois heures à peu près, et, au bout de vingt à vingt-quatre heures, une odeur ammoniacale se développe, la liqueur devient jaune et à la surface se manifestent des bulles; il se produit en même temps une couleur bleue qui annonce l'oxigénation de l'indigo du pastel. C'est dans ce moment qu'on verse l'indigo convenablement broyé dans le bain, dont les éléments entrés en fermentation peuvent fournir à l'indigo l'hydrogène qui le transforme en indigo blanc, tandis que la chaux et l'ammoniaque que le bain peut encore contenir le font entrer en dissolution. Après trois heures de séjour de l'indigo dans la cuve, on ajoute une quantité de chaux à peu près égale à la première, on pallie et on laisse la cuve en repos pendant trois heures.

On remarque alors à la surface du bain une pellicule cuivrée abondante; la liqueur a un aspect rouge prononcé; sa transparence accuse un vert émeraude qui disparaît pour faire place à la couleur bleue. L'odeur de la cuve est fortement ammoniacale; dans ce cas, elle est légèrement *rebutée*, et c'est alors qu'on y plonge pendant une heure les étoffes disposées pour recevoir la teinture; on les retire ensuite pour les exposer à l'air (*éventer*). On reproduit, suivant le besoin, cette immersion qui donne à chaque fois une teinte plus foncée, dont on peut atteindre les limites appelées *bleu d'enfer*.

On suit pour la *cuve de vouède* les mêmes procédés que pour la cuve de pastel; on attribue aux tissus teints dans la première cuve plus de brillant que dans la cuve au pastel, et à celle-ci plus de durée que la cuve de vouède.

On appelle *cuve d'Inde* celle pour laquelle on emploie des cendres gravelées (carbonate de potasse), de la garance, du son et de l'indigo. Après avoir fait bouillir pendant deux heures le son et la garance, on ajoute les cendres gravelées qui doivent encore supporter une ébullition d'une heure et demie; puis enfin, l'indigo broyé et délayé dans l'eau de la cuve ou dans une dissolution alcaline à 6°. On maintient la cuve

fermée à une douce température ; on pallie toutes les huit heures jusqu'à ce que la liqueur ait acquis cette belle couleur jaune, et présente à sa surface cette écume bleue cuivrée que nous avons déjà indiquée.

La cuve d'Inde dure moins longtemps que celle du pastel ; on est souvent obligé de la reprendre et d'y ajouter du son, de la garance et de l'alcali pour réduire l'indigo qui s'est précipité, tandis qu'une cuve de pastel bien dirigée peut durer plusieurs mois en y teignant matin et soir.

Les bleus de cuve sont quelquefois remontés par d'autres matières colorantes que l'indigo, c'est-à-dire que l'on avive leur couleur ou qu'on la fonce dans un but d'économie.

L'orseille donne au bleu de cuve une nuance violette qui lui est très favorable.

Le bois de santal est également employé, mais durcit beaucoup la laine.

Le bois de Campêche, qui donne avec les sels de cuivre un composé bleu insoluble, augmente l'intensité du ton des bleus faits à la cuve et permet d'économiser l'indigo ; mais comme ce composé n'est pas bon teint, il ne tarde pas à se détruire et à altérer la pureté de la nuance de l'indigotine.

Bleu au bleu de Prusse. L'indigo n'est pas la seule substance dont on se serve en teinture pour obtenir les couleurs bleues ; pour la teinture de la laine, de la soie et du coton, on fait usage du bleu de Prusse qu'on applique par différents procédés.

D'après M. Chevreul, les soies en écheveaux doivent être d'abord bien dégorgées de leur savon de cuite par plusieurs rinçages et battages ; elles sont tordues et plongées à froid dans un bain, dans lequel on a versé une dissolution de sulfate de peroxide de fer ; elles y sont lissées de cinq en cinq minutes pendant les premiers temps de leur immersion, pour que l'absorption du sel de fer se fasse uniformément.

On sort ensuite les étoffes du bain, on les exprime et on les lave avec soin dans une grande quantité d'eau. On fait ensuite un bain dans lequel on met $\frac{1}{500}$ de prussiate jaune, et lorsque le sel est dissous, on y plonge les fils en employant les mêmes manipulations que ci-dessus. La soie prend d'abord une teinte d'un vert sale ; puis au bout d'une heure on enlève les écheveaux et l'on verse dans le bain environ $\frac{1}{50}$ d'acide chlorhydrique pur.

On mélange et l'on replonge les soies, qui prennent rapidement une belle nuance bleue ; on lisse environ pendant deux heures ; on lave, on tord à la main, puis à la cheville, et lorsqu'on ne fait pas subir à ces couleurs de nouveaux bains, on sèche.

On avive ces bleus, qui peuvent être trop verdâtres, en les laissant macérer plus ou moins longtemps dans l'eau. Une certaine quantité de prussiate jaune, qui verdissait la nuance, s'en sépare par dissolution.

Des eaux dites crues, calcaires ou légèrement alcalines augmentent l'intensité de la teinture; enfin une très légère solution de carbonate d'ammoniaque produirait un ton violacé, qui pourrait peut-être nuire à la couleur en la rendant trop ardoisée, si l'on exagérait les proportions.

Une exposition à l'air pendant quelques jours embellit les bleus simplement lavés.

En ajoutant dans le bain de sel de fer au maximum une certaine quantité de protochlorure d'étain, les bleus prennent une très belle nuance. Le prussiate rouge et le perchlorure de fer ont donné de magnifiques couleurs. C'est ainsi qu'on obtient cette belle teinte connue sous le nom de *bleu Raymond*.

Pour la teinture des laines, on n'emploie pas le mordant ferrugineux : on plonge l'étoffe dans un bain de cyanoferrure qui contient une certaine proportion d'acide tartrique, de chlorure d'étain et de sel marin ; au moyen d'une élévation de température, le cyanoferrure passe à l'état de bleu de Prusse, qui se fixe sur l'étoffe avec l'oxide d'étain. C'est pour l'impression surtout, tant sur coton que sur laine, que l'on emploie le *bleu vapeur*.

On forme une dissolution des acides tartrique et oxalique épaissis à l'amidon, et l'on y jette la quantité voulue de cyanoferrure réduit en poudre, en ayant soin de remuer jusqu'à ce que le mélange soit froid.

La couleur imprimée est *vaporisée ;* le cyanoferrure est alors décomposé par les acides tartrique et oxalique en acide cyanoferrhydrique, qui lui-même se décompose en bleu de Prusse.

Souvent on est obligé de passer les toiles imprimées en bleu vapeur et déjà vaporisées dans un bain de bichromate de potasse, ou de les exposer pendant quelques heures à l'action de l'eau, afin d'oxider complétement le cyanure ferreux qui se forme sur la toile.

Par l'addition d'un sel d'étain, on obtient un bleu beaucoup plus beau, et appelé *bleu de France ;* l'étain s'ajoute sous forme d'un précipité qui s'obtient par le mélange du protochlorure d'étain et du cyanoferrure de potassium.

Pour teindre en bleu de Prusse la mousseline de laine, on peut employer encore le procédé suivant. Le bain est composé de cyanoferrure de potassium, d'acide sulfurique et d'alun. La pièce est déposée sur un tourniquet, de manière à recevoir alternativement pendant trois heures l'action du bain et de l'air à une température commençant à 35° pour être élevée au bout de la dernière heure à 100°. C'est à cette époque qu'on ajoute au bain une certaine proportion de chlorure d'étain. L'étoffe teinte doit être lissée jusqu'à ce qu'elle soit froide, puis on l'avive, après le lavage, dans un bain d'alun, d'acide sulfurique et d'étain.

Bleu de Campêche. Le bois de Campêche, dans lequel M. Chevreul a

découvert l'*hématine*, fournit aussi une couleur bleue qu'on applique sur le coton, la soie et la laine, mais qui est considérée comme de *petit teint*. La fixité de la couleur bleue du campêche dépend surtout, quant au coton, de la nature des mordants qui sont alumineux ou ferreux.

Pour teindre sur laine au bois de Campêche, on fait bouillir légèrement pendant une heure et demie dans un bain de tartre et d'alun, puis on verse dans le bain une décoction de campêche, dont on détermine la fixation sur l'étoffe au moyen d'une quantité convenable de sulfate de cuivre, qui a la propriété de former, avec le bois de Campêche, un précipité bleu.

Indépendamment de cette teinture bleue faux teint, on teint encore la laine en demi-bon teint : on commence par donner à l'étoffe un fond d'indigo bleu de ciel, qu'on recouvre avec la couleur bleue du campêche, et l'on avive au moyen d'un bain contenant du chlorure d'étain, de l'alun et du tartre rouge; quelquefois on substitue le sulfate de cuivre au chlorure, mais l'avivage précédent est plus expéditif et donne des nuances plus vives.

JAUNE.

Pour produire la couleur jaune, on emploie le plus ordinairement la gaude, le quercitron, le bois jaune et le chromate de plomb.

La gaude (*reseda luteola*) est plus souvent employée que les autres substances tinctoriales jaunes, parce qu'elle supporte plus facilement l'action des alcalis sans passer au rouge terne et altéré; elle donne aussi une couleur dorée fraîche, qui n'a pas la fixité des couleurs produites par la garance et l'indigo, mais qui supporte l'action de l'air plus longtemps que les jaunes obtenus à l'aide des autres substances tinctoriales. La gaude est appliquée à la teinture du coton, de la laine et de la soie. Pour la teinture du coton, on mordance avec de l'acétate d'alumine; pour les autres fibres, on emploie l'alun et le tartre rouge.

Les jaunes sur laine faits à la gaude s'obtiennent en faisant bouillir rapidement la gaude vingt minutes environ dans l'eau, qui en dissout la matière colorante. On retire de l'eau les bottes de gaude, puis on emploie de la laine préparée à la chaux et mordancée, comme nous l'avons dit, avec 1/4 d'alun et une moindre proportion de tartre. On obtient ainsi des jaunes vifs et solides.

Jaune au quercitron. La décoction de quercitron (*quercus nigra*) sert à produire sur des tissus de laine et de coton, préalablement mordancés avec le chlorure d'étain et l'alun, une teinte jaune qui se dégrade assez facilement en passant au roux; cette couleur s'applique aussi à la vapeur en épaississant avec la gomme arabique une décoction de quercitron alunée.

Jaune au bois jaune (*morus tinctoria*). Le bois jaune, dont on fait un grand usage en teinture pour obtenir des teintures composées, ne donne pas des résultats satisfaisants, quant à la couleur jaune, en raison de la réaction que lui font subir les alcalis.

Le bois jaune contient une proportion de tannin telle qu'on se dispense de mordancer les étoffes de laine que l'on se propose de teindre avec le bois jaune, en raison de l'action chimique qu'exerce le tannin sur l'étoffe et la matière colorante.

On ne doit se servir de cette matière colorante que pour des couleurs composées à cause de sa facilité à prendre une teinte rousse à l'air. Le bois jaune sert à faire des verts et est employé dans les noirs.

Jaune au fustet. La partie ligneuse du *rhus cotinus* est en très grand usage dans les fabriques d'indiennes; sa matière colorante se rapproche beaucoup des deux précédentes, mais elle en diffère essentiellement par sa propriété de former un beau pourpre avec les alcalis et de précipiter en rouge orange par les acétates de cuivre et de plomb.

Pour appliquer le chromate de plomb sur les tissus, il suffit de plonger pendant un quart d'heure une étoffe dans une solution faible de sous-acétate de plomb à 55 ou 60°, de la laver avec soin et de l'immerger dans une dissolution de chromate de potasse peu concentrée; au bout de dix minutes, l'étoffe est teinte en jaune d'une couleur belle et intense. Si l'on plonge ces étoffes teintes dans une dissolution d'acide acétique, elles perdent ainsi tout ce que leur couleur avait d'incertain pour acquérir une couleur très belle de jaune citron.

Comme on fait maintenant un grand usage de ce procédé de teinture, on l'a varié en substituant l'acétate neutre ou l'azotate de plomb au sous-acétate; on obtient ainsi immédiatement une belle couleur bouton d'or.

Si l'on passe ces étoffes teintes au chromate de plomb dans une eau de chaux, on obtient un sous-chromate de plomb qui a une couleur orangée.

Le sulfure d'arsenic jaune est aussi employé en impression pour produire une très belle couleur jaune.

L'art de la teinture serait bien restreint s'il n'avait pour objet que l'application des trois couleurs que nous venons d'étudier; mais, indépendamment de leur dégradation, on obtient par leur combinaison des couleurs composées remarquables par la variété et le brillant de leurs teintes.

COULEURS COMPOSÉES DE BLEU ET DE ROUGE.

Le *cramoisi*. Bien que l'on n'emploie pas de bleu pour obtenir le cramoisi en teinture, la nuance rouge bleuâtre de cette couleur doit la faire

placer parmi celles qui tirent sur le violet. Les laines préparées à la chaux et mordancées avec un quart d'alun et un huitième de tartre sont lavées et plongées dans un bain bouillant auquel on a ajouté un vingtième du poids de cochenille pulvérisée et un peu de tartre pour faciliter la dissolution de la matière colorante. On lisse les étoffes jusqu'à ce qu'elles aient acquis le ton désiré.

L'*amarante* participe moins du rouge que le cramoisi; c'est en effet en combinant le rouge avec une plus grande proportion de bleu qu'on l'obtient: on emploie ordinairement un bain de campêche mordancé à l'alun, au tartre et au chlorure d'étain; on termine par un lavage dans un bain de cochenille.

Le *violet* résulte de la combinaison du rouge et du bleu de campêche: on commence par teindre en bleu les tissus, puis on les passe successivement dans deux bains de cochenille mordancés avec l'alun et le tartre.

C'est en modifiant les proportions de bleu et de rouge qu'on obtient les couleurs composées: *lie de vin*, *lilas*, *gris lapis*, *fleur de pensée* et *pourpre*.

COULEURS COMPOSÉES DE JAUNE ET DE BLEU.

Les verts peuvent se faire en deux fois ou en une seule opération. On les obtient toujours par le mélange du bleu et du jaune purs.

Si le premier tirait sur le violet et le second sur l'orangé, on n'obtiendrait qu'un vert rabattu, c'est-à-dire dont la vivacité et la fraîcheur ne seraient pas les plus grandes possible: il suit de là que toute couleur contenant du rouge et qui entre dans la composition du vert, doit en altérer la pureté.

On peut teindre en vert au moyen d'un bain de bleu plus ou moins foncé, d'un alunage et d'un autre bain en jaune de gaude.

La teinture en un seul bain consiste à aluner, puis à teindre dans un bain contenant une décoction de bois jaune à laquelle on a ajouté du carmin d'indigo.

Les laines qui doivent être teintes en vert dans un seul bain sont préparées au carbonate de soude. On les passe pendant une heure ou une heure et demie dans un bain de 75 à 80° contenant en carbonate de soude le quart du poids de la laine. Il ne faudrait pas que la température s'élevât jusqu'à l'ébullition, à cause de l'action dissolvante que les alcalis exercent sur la laine. On retire les écheveaux, on les laisse refroidir, on les lave, puis on les alune pour les teindre.

Le *vert-dragon*, qui est considéré comme le point de départ de la nuance verte, s'obtient en plongeant les tissus de laine dans une cuve de bleu;

la pièce bien lavée est plongée ensuite dans une décoction de bois jaune mordancé à l'alun et au tartre, dans laquelle, après l'addition d'une très légère proportion de bleu de Saxe, elle doit bouillir pendant trois heures; on termine cette opération en mettant la pièce dans un bain de campêche qui lui donne la nuance vert-dragon. Cette nuance est encore plus belle lorsqu'on ajoute au bain une petite quantité de sulfate de cuivre ou de protosulfate de fer.

Le *vert de Saxe* diffère du précédent par une couleur plus claire et plus brillante. On l'obtient en plongeant le tissu dans un bain mordancé à l'alun et au tartre dans lequel on a fait bouillir pendant un quart d'heure une quantité de bois jaune dans le rapport de 500 grammes par pièce; ce bain reçoit ensuite un peu de composition de Saxe qui le teint légèrement en vert. L'étoffe doit être maniée vivement pour la répartition égale de la couleur et maintenue pendant deux heures dans le bain porté à l'ébullition; on termine en plongeant les tissus dans un second bain pareil au premier, mais dans lequel on a fait entrer trois fois plus de bois jaune que dans le premier.

Ainsi, toutes les nuances de vert peuvent être obtenues avec le bois jaune et le bleu de Saxe, qui est une dissolution de 10 parties d'indigo dans 60 parties d'acide sulfurique.

COULEURS OBTENUES PAR LE MÉLANGE DU ROUGE, DU JAUNE ET DU BLEU.

Par le mélange de ces trois couleurs primitives, on réalise des nuances qui peuvent être classées, en raison de la couleur primitive dominante. Ainsi le jaune produira le *bronze*, l'*olive* et les nuances diverses qui en découlent.

On obtient le *bronze* en plongeant la laine dans un bain de gaude, de bois jaune, d'alun et de tartre qu'on maintient en ébullition pendant trois heures: la laine est retirée de ce bain et portée à la cave où on la laisse pendant six jours; on la lave, on lui donne le fond de jaune et de rouge au moyen d'un bain dans lequel entrent une nouvelle proportion de gaude et de la garance; on réitère le lavage et l'on plonge la laine dans une cuve de bleu.

L'*olive* exige que la laine reçoive d'abord un fond de bleu, puis on la soumet pendant quatre heures à l'ébullition dans un bain contenant de l'alun, du sumac, du bois jaune, de la suie et du campêche; après l'avoir retirée du bain, on y ajoute une petite proportion de protosulfate de fer et l'on replonge de nouveau le tissu dans le bain. On obtient par les mêmes procédés, le vert de myrte, le réséda, la noisette et d'autres nuances dans lesquelles le jaune domine.

Le *marron* participe surtout de la couleur rouge. On obtient cette nuance en préparant un bain de gaude et de bois jaune mordancé avec l'alun et la crème de tartre : après une ébullition de trois heures dans ce bain, l'étoffe est portée à la cave pour y rester huit jours; on lave et l'on garance l'étoffe avec une légère ébullition; la laine est ensuite passée à une cuve de bleu, d'où on la retire lorsqu'elle est suffisamment nuancée. Pour obtenir une nuance plus foncée, après le garançage, on ajoute au bain du campêche, du sumac et du protosulfate de fer, et l'on y maintient la laine à l'ébullition pendant deux heures. C'est en suivant un procédé à peu près semblable qu'on obtient les couleurs cannelle, brun et terre d'Egypte.

Le *brun marron* se produit après une ébullition de la laine pendant trois heures dans un bain composé de noix de galle, de bois de santal, de brésil jaune et de garance. Cette opération, appelée *engallage*, se termine par une addition de bois de Campêche et de protosulfate de fer.

Le *noir*, formé par la réunion des trois couleurs primitives, se produit par le mélange de l'indigo, de plusieurs substances susceptibles de donner du jaune et du tannin, de noix de galle, de sumac, de sulfate de fer, de cuivre, d'acétates de cuivre et de fer, de crème de tartre, etc.

Le *noir de Sedan* est considéré comme le plus beau et le plus durable : on le donne aux étoffes qui ont été soumises d'abord à un fond bleu dans des cuves d'indigo; l'étoffe, soigneusement lavée, est portée dans un bain de sumac et de campêche, où elle doit subir une macération de trois heures à 80 ou 90°; au bout de ce temps, on la retire pour verser dans le bain du protosulfate de fer dans le rapport de 335 grammes par mètre d'étoffe : celle-ci, plongée dans le bain, doit y subir pendant une heure l'action d'une température de 38°; après avoir répété trois fois cette opération, on obtient le noir avec toute son intensité.

On teint sur plusieurs points de la France des étoffes de laine en noir petit teint, moins solide que celui de Sedan et de Louviers. La base de bleu est donnée par le bois de Campêche et les sels de fer peroxidé; c'est surtout pour ce genre de teinture qu'il faut employer des substances riches en tannin, telles que la noix de galle, le sumac, etc. Dans quelques fabriques, on emploie beaucoup plus de matières colorantes, et l'on fait usage du verdet en raison de 1 pour 100 d'étoffe.

Dans le *noir de Genève*, on emploie du sulfate de cuivre dans le rapport de 3 pour 100 d'étoffe.

Le *noir de Caune*, dont on a fait un secret, se prépare comme les noirs précédents; seulement on ajoute dans le premier bain du sulfate de zinc qui a la propriété de précipiter la dissolution de campêche en bleu.

Depuis quelques années, on se sert pour obtenir des noirs d'une grande solidité d'un bain de bichromate de potasse chauffé de 40 à 50°, et dans

lequel on fait passer les étoffes teintes en campêche et en fer. Le bain doit être extrêmement faible. Ce noir est des plus beaux et des moins coûteux.

Noir sur soie. C'est au moyen d'une combinaison de fer au minimum et de tannin qu'on obtient cette nuance; pendant longtemps on a employé pour l'engallage de la noix de galle.

M. Michel a substitué à la noix de galle un extrait de bois de châtaignier, qui produit de très bons résultats et qui offre sur la noix de galle une économie de 50 pour 100. L'engallage s'opère dans des cuves en cuivre dans lesquelles on laisse plonger pendant quatre heures la soie, qui en sort avec la nuance jaune nankin. C'est dans cet état qu'on la plonge, après l'avoir lavée, dans le bain de sel de fer élevé à la température de 90°.

Les sels de fer employés sont le protosulfate et le pyrolignite; le bain contient encore de la limaille de fer et du sulfate de cuivre. Le bain, après avoir reposé quelque temps, abandonne au fond de la chaudière des substances pesantes inutiles à la teinture; mais il tient en suspension le tannate de fer qui s'est produit. On lui donne la densité nécessaire au moyen de la gomme et de la dextrine. Les sulfates de fer décomposés abandonnent leur acide : pour prévenir leur réaction sur la soie, on ajoute au bain du sous-acétate ou de l'oxide de plomb.

La soie, en sortant de ce bain, a une couleur rousse qui passe bientôt au noir par l'exposition à l'air. Pour obtenir une belle nuance, on est souvent obligé de recommencer jusqu'à cinq ou six fois cette opération.

On donne quelquefois au noir sur soie un reflet bleu au moyen du bleu Raymond et d'une teinte de violet et de jaune.

Pour la teinture du lin et du coton en noir, on procède généralement comme nous l'avons indiqué pour la laine. Cependant on obtient aussi un noir foncé en plongeant les tissus dans une décoction de parties égales de noix de galle et de campêche, et en les soumettant pendant deux ou trois heures à l'action d'un bain à 90°, dans lequel on a fait dissoudre 1/15 de pyrolignite de fer. En réduisant de moitié les proportions de galle, de campêche et de pyrolignite, on obtient le gris et toutes ses dégradations.

Pour l'impression, on fait un noir appelé *noir faux teint* de la manière suivante :

3 gr. amidon,
15 litres campêche pour noir (du commerce),
4 litres pyrolignite de fer contenant 4 kilogr. oxide,
11 litres eau.

Après avoir porté le mélange à l'ébullition, on laisse refroidir et l'on ajoute 400 grammes de chlorure de cuivre en dissolution concentrée.

Après le vaporisage, ce noir a atteint la beauté et la solidité voulues ; il suffit ensuite de le bien laver.

Les différentes matières qui entrent dans la teinture en noir jouent un rôle dont on peut expliquer l'influence, soit pour la production de la couleur noire elle-même, soit pour sa stabilité.

L'acide gallique et le sel de fer au minimum donnent un composé soluble susceptible de pénétrer dans l'intérieur des pores de l'étoffe et d'y déposer, au contact de l'air, des flocons d'un bleu violet qui, à proprement parler, constituent le fond du noir.

Il faut modifier cette couleur qui est trop violette. C'est dans ce but que l'on emploie le sumac, le bois jaune et la gaude, qui, indépendamment de la matière astringente qu'ils peuvent contenir dans une plus ou moins grande proportion et qui produit du noir avec du sel de fer, donnent une matière jaune qui détruit la couleur violette du noir.

Pour conserver au noir sa stabilité et empêcher que la destruction des acides organiques qui le constituent ne lui fasse prendre une teinte rousse due à l'oxide de fer mis en liberté, on lui donne avant la teinture en noir un pied de bleu de cuve dont la couleur neutralise l'orangé de l'oxide de fer.

Enfin l'emploi du sulfate de cuivre et du campêche, qui, comme nous l'avons vu aux bleus remontés, donnent une couleur bleue, produit le même résultat que l'indigo.

Il est probable que la crème de tartre, que l'on emploie dans la composition du noir, change une partie du sulfate de fer en tartrate, qui est plus facilement décomposable par les acides organiques de la noix de galle et des matières astringentes, que ne le serait le sulfate de fer lui-même.

Dans chaque atelier de teinture, on a une forme dite *au noir*, qui sert à rabattre les couleurs et à faire des gris. Elle est ainsi montée : Dans une feuillette on met :

Sulfate de fer.	2 kilogrammes.

On verse sur ce sel un bain qui a bouilli deux ou trois heures avec :

Campêche	15	kilogrammes.
Sumac	4	—
Galle	5	—

On brasse le mélange, le sulfate de fer se dissout et produit le gallate de fer. On agite deux ou trois jours, puis on laisse déposer.

Les gris se font en alunant la laine préparée au carbonate de soude.

Il est bon de mettre une moindre proportion de tartre, un seizième environ, puis après le lavage on piète de bleu avec le carmin d'indigo,

on rince le tissu ; on fait un nouveau bain dans lequel on verse un *cassin* (vase contenant environ 2 kil.) de tonne au noir, et on lisse la laine à 75°. Si le gris devait être jaunâtre, on pourrait ajouter un peu de décoction de gaude ou de garance, mais cette dernière substance lui enlève de la légèreté ; la cochenille donnerait du rouge : on voit que l'on pourra à volonté obtenir des gris rougeâtres, jaunâtres ou bleuâtres, et les foncer plus ou moins, suivant la quantité de bruniture que l'on ajoutera au bain.

Pour obtenir des gris clairs sur coton, il est indispensable d'ajouter de l'acétate d'alumine qui a pour but de donner une teinte violacée; il est bon aussi de se servir d'acétate de fer au lieu de pyrolignite.

On fait encore sur coton de beaux fonds pour la teinture et pour l'impression, qui sont : le chamois, le vert-mer, le rouille, et des nuances appelées *couleurs-modes*.

Parmi ces couleurs, le *chamois*, qui est une des plus belles, se prépare au moyen du sulfate de fer et d'un bain de chaux, ou plutôt de chlorure de chaux ; on l'obtient encore, pour l'impression, à l'aide de l'acétate de fer.

Pour préparer le bain, on emploie :

Eau.	2 litres.
Sulfate de protoxide de fer. .	500 grammes.
Acétate de plomb	500 —

Pour le chamois au rouleau, on se sert de :

5 litres eau de gomme,
1 litre acétate de fer.

La couleur *vert-eau* s'obtient en teinture au moyen d'un sel de chrome et du carbonate de soude, ou d'un lait de chaux.

La couleur brun jaunâtre, appelée *bistre*, se produit au moyen d'une dissolution de manganèse dont on imprègne l'étoffe, et que l'on plonge ensuite dans un bain bouillant et alcalin. Le protoxide de manganèse qui se forme ne tarde pas à produire la nuance désirée par l'action de l'air ou celle du chlore.

CHIMIE ANIMALE.

La chimie animale se compose de l'étude des principes immédiats que l'on retire de l'organisation animale et de l'examen chimique et physiologique des principaux liquides et des tissus qui constituent les animaux.

Nous commencerons par examiner les propriétés des principes immédiats qui existent dans l'organisation animale.

URÉE. $C^2Az^2H^4O^2$.

Nous avons déjà signalé la belle expérience de M. Wœhler qui permet de reproduire l'urée artificiellement en mettant en contact de l'acide cyanique avec de l'ammoniaque.

Pour produire de grandes quantités d'urée, M. Liebig conseille de préparer d'abord du cyanate de potasse en chauffant au rouge naissant un mélange intime de 28 parties de cyanoferrure de potassium desséché et de 14 parties de peroxide de manganèse. Lorsque la masse est refroidie, on la lessive à l'eau froide qui dissout le cyanate de potasse, puis on ajoute dans cette liqueur 20 parties de sulfate d'ammoniaque; on évapore la dissolution au bain-marie jusqu'à siccité, on reprend la masse par de l'alcool, qui ne dissout que l'urée et laisse pour résidu le sulfate de potasse. La liqueur alcoolique donne par l'évaporation de très beaux cristaux d'urée; on peut, par cette méthode, obtenir une quantité d'urée égale à peu près au tiers du cyanoferrure employé.

L'urée se produit toutes les fois qu'une réaction donne simultanément naissance à de l'acide cyanique et à de l'ammoniaque; on s'explique ainsi sa présence parmi les produits de la distillation de l'acide urique, de l'oxamide et parmi ceux de l'urée elle-même.

Les corps oxidants, comme l'acide azotique, produisent de l'urée avec l'acide urique. Cette substance prend encore naissance dans la décomposition du cyanogène, au contact de l'eau et de la lumière, dans l'action de l'acide azotique sur l'allantoïne et dans celle de l'acide plombique sur l'alloxane.

M. Millon a constaté l'existence de l'urée dans les liquides de l'œil. L'humeur vitrée laisse par l'évaporation un résidu de 1,63 pour 100, dont l'urée constitue à peu près le tiers.

L'urée forme à elle seule près de la moitié des corps solides tenus en dissolution dans l'urine. Un homme produit, en moyenne, 30 à 40 gr.

d'urée par jour, et comme cette substance ne contient pas moins du tiers de son poids d'azote, on peut en conclure qu'une grande partie de l'azote des aliments introduits dans l'économie animale en sort à l'état d'urée.

On trouve de l'urée dans le sang des animaux, lorsqu'on leur enlève les reins et qu'on leur fait la ligature de l'artère rénale. Cette expérience, qui est d'un haut intérêt au point de vue physiologique, est due à MM. Dumas et Prévost.

Pour extraire l'urée des urines, on évapore ce liquide au bain-marie, de manière à le ramener environ au dixième de son volume primitif. On y verse peu à peu, et jusqu'à ce qu'il ne s'y forme plus de précipité, de l'acide azotique débarrassé d'acide azoteux; il se précipite une combinaison cristalline d'urée et d'acide azotique que l'on nomme *azotate d'urée*. Cette combinaison, qui est d'abord colorée, peut être purifiée par des cristallisations et par l'action du noir animal préalablement lavé à l'acide chlorhydrique. On décompose l'azotate d'urée en traitant la dissolution par du carbonate de plomb ou de baryte; on évapore la liqueur et l'on reprend le résidu par l'alcool bouillant, qui laisse les azotates métalliques et abandonne par le refroidissement ou l'évaporation de beaux cristaux d'urée.

L'urée ainsi obtenue cristallise en longs prismes à quatre pans, incolores, inodores, d'une saveur fraîche comme celle du nitre; elle est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, à peine soluble dans l'éther.

L'urée se comporte dans ses principales réactions comme une véritable base organique; elle forme avec les acides des sels parfaitement définis, qui sont anhydres lorsque l'acide, comme l'acide chlorhydrique, ne contient pas d'oxigène, et qui renferment 1 équivalent d'eau quand l'acide est oxigéné (M. Regnault).

Cependant l'urée s'éloigne, sous quelques rapports, des autres alcalis organiques. Quoique soluble, elle ne ramène pas au bleu le papier de tournesol rougi par les acides; elle est sans action sur les réactifs colorés, et par une exception assez singulière, elle ne peut être combinée à certains acides, tels que les acides lactique, hippurique, carbonique, sulfhydrique, etc.

L'urée, mise en contact avec certains sels hydratés, les déshydrate, quoique d'ailleurs elle ne soit que très peu hygrométrique. Lorsqu'on la mêle, par exemple, avec du sulfate de soude réduit en poudre, le mélange devient subitement liquide. Il est vraisemblable que l'urée s'unit dans ce cas avec le sel déshydraté.

L'urée, en agissant sur les éléments de l'eau, se transforme en carbonate d'ammoniaque :

$$C^2Az^2H^4O^2 + 2HO = 2(AzH^3,CO^2).$$

Cette décomposition a lieu directement en exposant à 140° une dissolution aqueuse d'urée dans un tube scellé à la lampe. Elle ne se manifeste à la température ordinaire qu'avec une extrême lenteur, lorsque l'urée est pure; mais si elle est mêlée à certains ferments et particulièrement avec la matière animale floconneuse que l'urine laisse déposer, après avoir été exposée pendant quelque temps à l'air, sa transformation en carbonate d'ammoniaque se fait en peu de jours. Les urines putréfiées ne contiennent plus d'urée, mais du carbonate d'ammoniaque provenant de sa décomposition.

Les alcalis et les acides hydratés déterminent, comme les ferments, la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque; aussi peut-on la considérer comme une véritable *carbonamide*.

L'urée fond à 120°; à une température un peu plus élevée, elle se décompose en ammoniaque qui se dégage et en un résidu d'acide cyanurique. Ce dernier acide, chauffé lui-même plus fortement, subit une transformation isomérique et se change en acide cyanique qui distille et qu'on peut obtenir pur, en le recevant dans un récipient entouré d'un mélange de glace et de sel. Dans le cours de cette décomposition, une certaine quantité d'urée est régénérée par suite du contact de l'acide cyanique avec le gaz ammoniac qui remplit l'appareil distillatoire.

L'urée dissout l'oxide de plomb et s'unit à plusieurs oxides métalliques; elle forme aussi des combinaisons définies et cristallisables avec plusieurs chlorures, et particulièrement avec le sel marin, le sel ammoniac et le bichlorure de mercure. Elle s'unit également avec les azotates d'argent, de chaux et de magnésie.

Le chlore détruit rapidement l'urée et donne naissance à de l'acide chlorhydrique, à de l'acide carbonique et à de l'azote. L'acide hypo-azotique la décompose avec plus de facilité encore et en dégage des volumes égaux d'azote et d'acide carbonique.

D'après M. Millon, l'azotite de mercure dissous dans l'acide azotique faible ou concentré transforme le carbone de l'urée en acide carbonique et en dégage tout l'azote à l'état de liberté. Cette réaction peut servir à déterminer la proportion d'urée renfermée dans divers liquides et particulièrement dans l'urine. Il suffit de recevoir l'acide carbonique qui se dégage, dans un tube rempli de potasse; on arrive ainsi au poids de l'urée en multipliant par 1,371 le poids de l'acide carbonique absorbé par l'alcali.

L'acétate de plomb produit, avec une dissolution d'urée, de l'acétate d'ammoniaque et du carbonate de plomb. L'azotate d'argent forme avec elle, à chaud, de l'azotate d'ammoniaque et du cyanate d'argent qui cristallise. A froid, l'urée forme avec l'azotate d'argent de gros cristaux incolores, qui ont pour formule $AgO.AzO^5 + C^2Az^2H^4O^2$.

SELS D'URÉE.

Azotate d'urée $C^2Az^2H^4O^2,AzO^5,HO$. On l'obtient en petits cristaux grenus lorsqu'on verse de l'acide azotique dans une dissolution d'urée. Ce sel est soluble dans 8 à 10 parties d'eau froide et se dépose d'une dissolution saturée à chaud en larges lames incolores et transparentes.

L'azotate d'urée se décompose vivement vers 140°; il dégage un mélange d'azote, de protoxide d'azote et d'acide carbonique, et laisse un acide azoté, solide, cristallin, qui a pour formule $C^2Az^2H^3O^4$ (Pelouze).

Oxalate d'urée $C^4Az^2H^4O^2,C^2O^3,HO$. Ce sel est comme l'azotate d'urée, peu soluble à froid dans l'eau et très soluble à chaud.

M. Berzélius a proposé d'employer ce sel à la préparation de l'urée en le décomposant par la craie en poudre; il se forme de l'oxalate de chaux insoluble qui reste mêlé à l'excès de craie, et l'urée, devenue libre, reste dissoute dans l'eau bouillante ou dans l'alcool, d'où elle se dépose en cristaux par le refroidissement.

Chlorhydrate d'urée $C^2Az^2H^4O^2,HCl$. Ce sel se forme directement par l'action du gaz acide chlorhydrique sur l'urée. Cette base s'échauffe, devient liquide et forme un sel cristallisé, très soluble dans l'eau.

Nous avons dit que l'urée ne s'unit pas à certains acides et particulièrement aux acides lactique et hippurique avec lesquels quelques chimistes avaient supposé qu'elle était combinée dans l'urine.

En effet, lorsqu'on décompose le lactate de chaux par l'oxalate d'urée, il se forme un précipité d'oxalate de chaux, et la dissolution évaporée dans le vide laisse déposer de l'urée qui reste libre en présence de l'acide lactique.

L'urée existe sinon en totalité, au moins en grande partie, à l'état de liberté dans l'urine : elle cristallise souvent par une simple évaporation de ce liquide. Lorsqu'on soumet les animaux à une diète prolongée, leurs urines laissent quelquefois déposer en se refroidissant des cristaux d'urée pure. Dans tous les cas, les urines sont tellement chargées d'urée, même alors qu'elles ont été rendues par des animaux de la classe des herbivores, qu'il suffit d'une légère évaporation pour en séparer de l'urée et qu'elles se prennent souvent en une masse cristalline, lorsqu'on y verse de l'acide azotique (MM. Barreswil et Bernard).

BIURET. $C^4H^5Az^3O^4$.

En soumettant l'azotate d'urée, ou simplement de l'urée, à l'action de la chaleur, M. Wiedemann a obtenu un corps nouveau, fort soluble dans l'eau et l'alcool, auquel il donne le nom de *biuret*, et qui a pour formule $C^4H^5Az^3O^4$. Traité par une lessive de potasse et par une solution de sul-

fate de cuivre, ce corps se colore en rouge intense. Il fond par la chaleur et se convertit en acide cyanurique, en perdant de l'ammoniaque.

ACIDE URIQUE. $C^{10}Az^4H^4O^6$.

L'acide urique se trouve, comme l'urée, dans les urines des animaux carnivores; il est sécrété en quantité considérable par les oiseaux, les insectes et principalement par les serpents; il se trouve fréquemment dans les dépôts urinaires, les calculs et les concrétions articulaires des goutteux.

On admet généralement qu'une urine normale contient pour 30 parties d'urée 1 partie d'acide urique. Du reste, la quantité d'acide urique contenue dans l'urine de l'homme varie avec l'alimentation; on la trouve en général en quantité notable dans l'urine à la suite de mauvaises digestions ou d'alimentations très échauffantes.

Les excréments de certains oiseaux qui, sur les côtes de l'Amérique, forment des bancs considérables qui portent le nom de *guano*, contiennent aussi de l'acide urique.

Pour extraire l'acide urique des différents produits de sécrétion que nous venons de signaler, on emploie une liqueur alcaline qui dissout l'acide urique; en décomposant par l'acide hydrochlorique la dissolution bouillante de l'urate alcalin, on obtient un précipité blanc d'acide urique que l'on peut laver à grande eau. Au moment de la précipitation, l'acide urique retient 2 équivalents d'eau qui s'en dégagent par la plus faible chaleur et même par l'exposition de cet acide à l'air libre.

L'acide urique pur se présente en petites lames cristallines, blanches, douces au toucher, légères, sans odeur ni saveur sensibles, qui exigent environ 1,000 parties d'eau froide pour se dissoudre et dont la solubilité dans l'eau bouillante n'augmente que très peu. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther; il rougit légèrement un papier de tournesol humide.

L'acide urique se combine avec toutes les bases; les urates alcalins sont seuls solubles dans l'eau.

Les borates alcalins, et particulièrement le borate neutre de soude (*borax*), jouissent de la propriété de dissoudre, surtout à chaud, une proportion considérable d'acide urique. Cet acide se dépose à l'état de pureté d'une dissolution bouillante dans le borax. Cette propriété pourrait être utilisée pour la purification de l'acide urique.

L'acide urique donne avec l'acide azotique une dissolution jaune, laissant par l'évaporation un résidu rouge pourpre qui se dissout dans l'eau sans lui communiquer de couleur. La dissolution azotique de l'acide urique devient violette sous l'influence des émanations ammoniacales. Ces deux caractères servent souvent à reconnaître l'acide urique.

D'après M. Fritzsche, l'acide sulfurique concentré et chaud dissout

l'acide urique et peut même s'unir en proportions définies avec cet acide. L'eau décompose cette combinaison et en sépare les deux acides ; l'acide urique, à peine soluble dans l'eau chargée d'acide sulfurique, se dépose en presque totalité. Cette propriété fournit un moyen d'extraire l'acide urique des calculs.

L'acide urique ne paraît subir aucune altération dans le chlore sec, mais il est décomposé à chaud par ce gaz, et la réaction donne lieu à de l'acide chlorhydrique, à du chlorure de cyanogène et à une proportion considérable d'acide cyanique. En présence de l'eau, l'acide urique est aussi décomposé par le chlore et donne, comme produit final, une grande quantité d'acide oxalique.

Soumis à l'action de la chaleur, l'acide urique se décompose d'une manière compliquée ; il donne de l'ammoniaque, des acides carbonique, cyanhydrique, de l'urée et beaucoup d'acide cyanique qui se transforme rapidement en cyamélide.

La présence de l'urée dans les produits de la distillation de l'acide urique est due à la réaction d'une certaine quantité d'acide cyanique sur l'ammoniaque : une partie de l'urée se retrouve en combinaison avec de l'acide cyanurique. Il reste constamment dans la cornue un résidu de charbon.

L'action que les corps oxidants exercent sur l'acide urique a été examinée par MM. Liebig et Wœhler : elle constitue un des points les plus importants de la chimie organique, et donne naissance à une série de corps que nous allons examiner.

ALLANTOÏNE. $C^4Az^2H^3O^3$.

Lorsqu'on fait réagir de l'oxide puce de plomb sur de l'eau qui tient en suspension de l'acide urique, il se produit, d'après MM. Liebig et Wœhler, un vif dégagement d'acide carbonique. L'acide urique se dissout peu à peu, et la liqueur laisse déposer par le refroidissement une substance parfaitement cristallisée, qui avait été découverte par Vauquelin et Buniva dans les eaux de l'amnios de la vache, et qu'ils avaient nommée *allantoïne*.

L'allantoïne a pour formule $C^4Az^2H^3O^3$; sa composition peut être représentée par 2 équivalents de cyanogène et 3 équivalents d'eau.

L'allantoïne cristallise en prismes blancs, insipides, sans aucune action sur les couleurs végétales et plus solubles dans l'eau bouillante que dans l'eau froide.

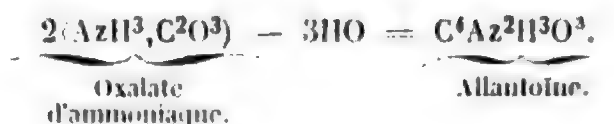
L'allantoïne, légèrement chauffée avec de l'acide azotique, s'y dissout, et la liqueur, en se refroidissant, laisse déposer une quantité considérable de cristaux d'azotate d'urée. L'acide chlorhydrique produit aussi avec l'allantoïne du chlorhydrate d'urée.

Sous l'influence de ces deux acides, l'allantoïne se dédouble en urée et en un corps complémentaire, l'*acide allanturique* $C^{10}Az^4H^7O^9$, qui prend aussi naissance quand on soumet l'acide urique ou l'allantoïne à l'action de l'oxide puce de plomb (Pelouze).

L'acide allanturique est amorphe, déliquescent, presque insoluble dans l'alcool concentré, qui le sépare de ses dissolutions aqueuses. Il forme des précipités insolubles dans les sels de plomb et d'argent. L'eau chauffée entre 110 et 120° avec l'allantoïne dédouble ce corps, comme l'acide azotique, en acide allanturique et en urée ; seulement cette dernière substance, en agissant à son tour sur les éléments de l'eau, se change en carbonate d'ammoniaque.

L'allantoïne forme dans une dissolution d'azotate d'argent ammoniacal un précipité qui a pour composition $AgO,C^8H^5Az^4O^5$. 2 équivalents d'allantoïne changent donc 1 équivalent d'eau contre 1 équivalent d'oxide d'argent. Cette réaction semblerait indiquer que l'équivalent de l'allantoïne devrait être exprimé par la formule $C^8H^5Az^4O^5,HO$.

L'allantoïne correspond par sa composition à 2 équivalents de cyanogène et 3 équivalents d'eau : $C^4Az^2H^3O^3 = 2(C^2Az) + 3HO$. On pourrait aussi la regarder comme de l'oxalate anhydre d'ammoniaque, moins 3 équivalents d'eau :



$$\underbrace{2(AzH^3,C^2O^3)}_{\text{Oxalate d'ammoniaque.}} - 3HO = \underbrace{C^4Az^2H^3O^3}_{\text{Allantoïne.}}$$

Du reste, l'allantoïne se comporte avec les alcalis et les acides hydratés comme une véritable amide, et se change peu à peu, sous leur influence, en acide oxalique et en ammoniaque.

L'allantoïne se forme, d'après M. Schlieper, lorsqu'on fait agir un mélange de cyanoferride de potassium et de potasse caustique sur l'acide urique. Elle est accompagnée d'un nouvel acide, l'*acide lantanurique* $C^6H^4Az^2O^6,HO$.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ACIDE URIQUE.

ALLOXANE. $C^8Az^2H^4O^{10}$.

Lorsqu'on traite l'acide urique par quatre parties d'acide azotique d'une densité de 1,4, on voit cet acide se dissoudre avec effervescence ; la liqueur laisse déposer par le refroidissement une substance qui a reçu le nom d'*alloxane*, et qui a pour composition $C^8Az^2H^4O^{10}$.

L'alloxane cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, très solubles dans l'eau ; sa saveur est salée et astringente ; elle rougit les couleurs végétales et colore la peau en pourpre.

ACIDE ALLOXANIQUE. C^4AzHO^4.

L'alloxane, traitée à froid par les alcalis, se transforme en un acide, l'*acide alloxanique*, qui a pour formule C^4AzHO^4. Dans cette réaction, la molécule de l'alloxane se dédouble et perd 1 équivalent d'eau.

L'acide alloxanique cristallise en aiguilles solubles dans l'eau. Il dissout le zinc en dégageant de l'hydrogène. C'est un acide puissant qui forme avec plusieurs bases des sels neutres et des sels acides.

L'alloxanate neutre de potasse $KO,C^4AzHO^4,6HO$ a une saveur amère ; il est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le bi-alloxanate de potasse $KO,(C^4AzHO^4)^2,HO$ est peu soluble dans l'eau. Séché dans le vide, il se présente sous l'aspect d'une poudre blanche et cristalline qui se colore en rouge par le contact de l'air.

L'alloxanate neutre de soude est déliquescent ; il en est de même de l'alloxanate acide. On connaît encore des alloxanates d'ammoniaque, de baryte, de chaux, etc.

L'alloxanate de baryte s'obtient en chauffant à 60° un mélange d'alloxane et d'un excès de baryte. Ce sel porté à l'ébullition se transforme en carbonate de baryte et en un nouveau sel qui a reçu le nom de *mésoxalate de baryte*.

ACIDE MÉSOXALIQUE. $C^3O^4,2HO$.

L'acide mésoxalique perd ses deux équivalents d'eau sous l'influence des bases, et doit être considéré par conséquent comme un degré particulier d'oxidation du carbone.

L'acide mésoxalique est solide, cristallin, soluble dans l'eau. Il précipite en jaune l'azotate d'argent. La production de l'acide mésoxalique est presque toujours accompagnée de la formation d'une certaine quantité d'urée.

ACIDE LEUCOTURIQUE. — DIFLUANE.

L'acide alloxanique, soumis à l'ébullition, laisse dégager de l'acide carbonique et se partage en deux corps solides, l'*acide leucoturique* et la *difluane*.

L'acide leucoturique $C^6H^3Az^2O^6$ est une poudre blanche, cristalline et grenue, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante.

La difluane $C^6H^4Az^2O^5$ est un corps neutre, soluble en toutes proportions dans l'eau, insoluble dans l'alcool anhydre, d'une saveur amère et en même temps un peu salée ; par l'action de l'acide azotique, elle donne de l'alloxane.

ACIDE MYCOMÉLINIQUE. $C^{16}Az^{8}H^{10}O^{10}$.

Lorsqu'on traite l'alloxane par un excès d'ammoniaque, et qu'on porte le mélange à l'ébullition, on donne naissance à un nouvel acide azoté qui a été nommé *acide mycomélinique* $C^{16}Az^{8}H^{10}O^{10}$.

Cet acide est jaune, gélatineux, presque insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante. Ces sels sont colorés en jaune.

ACIDE PARABANIQUE. $C^{6}Az^{2}O^{4},2HO$.

L'acide urique ou l'alloxane, traités par huit parties d'acide azotique, se transforment en *acide parabanique*.

ACIDE OXALURIQUE. — OXALURANILIDE.

L'acide parabanique, soumis à l'influence de l'ammoniaque, produit l'*acide oxalurique* $C^{6}Az^{2}H^{3}O^{7},HO$. L'aniline, chauffée avec de l'acide parabanique, donne, suivant MM. Laurent et Gerhardt, de l'*oxaluranilide* $C^{18}H^{9}Az^{3}O^{6}$, inodore, insipide, insoluble dans l'eau bouillante, presque insoluble dans l'alcool bouillant.

ACIDE THIONURIQUE. — ACIDE ALLOXANOSULFUREUX.

Lorsqu'on traite de l'alloxane par de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque, il se dépose un sel qui a été nommé *thionurate d'ammoniaque*. L'acide thionurique $C^{8}Az^{3}H^{2}O^{14}S^{2}$ cristallise en aiguilles. Sa saveur et sa réaction sont très acides.

Une dissolution aqueuse et saturée d'alloxane mêlée avec une dissolution saturée d'acide sulfureux dans l'eau, produit un nouvel acide que M. Gregory a appelé *acide alloxanosulfureux*.

URAMILE. $C^{8}Az^{3}H^{6}O^{6}$. — ACIDE URAMILIQUE. $C^{16}Az^{5}H^{10}O^{15}$.

L'acide thionurique se décompose par l'ébullition en acide sulfurique et en une nouvelle substance cristalline qui a reçu le nom d'*uramile*, et dont la formule est $C^{8}Az^{3}H^{6}O^{6}$.

L'uramile cristallise en houppes soyeuses, peu solubles dans l'eau, solubles dans les alcalis. Sa dissolution ammoniacale se colore à l'air en rouge pourpre et abandonne des aiguilles cristallines d'un beau vert.

Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à du thionurate d'ammoniaque, il se dépose au bout de quelque temps un acide, l'*acide uramilique* $C^{16}Az^{5}H^{10}O^{15}$, qui cristallise en prismes à quatre pans incolores.

ALLOXANTINE. $C^8Az^2H^5O^{10}$.

L'alloxane, soumise à l'action de l'hydrogène sulfuré ou d'autres corps désoxidants, produit une nouvelle substance, l'*alloxantine*, qui a pour formule $C^8Az^2H^5O^{10}$, et qui ne diffère de l'alloxane que par 1 équivalent d'hydrogène. L'alloxantine cristallise en prismes obliques à quatre pans, qui se colorent en rouge sous l'influence de l'ammoniaque en prenant un reflet métallique.

ACIDE DIALURIQUE. $C^8Az^2H^4O^8$.

En faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers une dissolution bouillante d'alloxantine, on forme un nouvel acide, l'*acide dialurique*, qui a pour formule $C^8Az^2H^4O^8$. L'acide dialurique est peu soluble dans l'eau.

MUREXIDE. $C^{12}Az^5H^6O^6$.

La murexide, remarquable par sa belle coloration rose, prend naissance toutes les fois que les dérivés de l'acide urique sont mis en contact avec l'ammoniaque. La murexide a été obtenue par le docteur Prout en traitant par l'ammoniaque une dissolution d'acide urique dans l'acide azotique. Elle sert à caractériser l'acide urique.

Le meilleur procédé de préparation de la murexide est de faire dissoudre 1 partie d'alloxane et 2,7 parties d'alloxantine hydratée dans de l'eau bouillante et d'ajouter à la dissolution du carbonate d'ammoniaque. Lorsque la température est à 70°, la liqueur laisse déposer par le refroidissement la murexide, qui a pour formule $C^{12}Az^5H^6O^6$.

La murexide cristallise en prismes à quatre pans à reflets métalliques et présentant les couleurs vertes des ailes de cantharides. Elle est peu soluble dans l'eau, qu'elle colore cependant en pourpre magnifique ; elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

MUREXANE. $C^6Az^2H^4O^5$.

La murexide est décomposée par les alcalis et les acides et produit de l'alloxane, de l'alloxantine, de l'urée et une nouvelle substance cristalline que l'on a nommée *murexane*, $C^6Az^2H^4O^5$; ce corps cristallise en paillettes soyeuses, insolubles dans l'eau.

La murexane est incolore. M. Liebig la compare avec raison à l'orcine. En la soumettant en effet à l'influence de l'oxigène et des vapeurs ammoniacales, elle se transforme en une belle substance rouge qui n'est autre chose que la murexide.

La transformation de la murexane en murexide rappelle donc celle de l'orcine en orcéine.

ACIDE ALLITURIQUE. $C^6H^2Az^2O^3,HO$.

Lorsqu'on évapore rapidement, à l'aide de l'ébullition, une dissolution d'alloxantine mêlée avec de l'acide chlorhydrique et qu'on laisse refroidir, la liqueur laisse déposer par le refroidissement un nouveau corps mélangé avec de l'alloxantine non attaquée. Le nouveau corps est acide et a reçu le nom d'*acide alliturique*. Il a pour formule $C^6H^2Az^2O^3,HO$. Les alcalis le décomposent avec l'aide de la chaleur; il se dégage de l'ammoniaque.

ACIDE DILITURIQUE.

Dans la préparation de l'acide alliturique, on se sert d'acide azotique pour dissoudre l'alloxantine en excès. La dissolution d'alloxantine ainsi obtenue, traitée par l'hydrogène sulfuré, donne de l'alloxane. En mélangeant ensuite la liqueur décantée avec de l'acide azotique, il se forme un précipité jaune qui est du *diliturate d'ammoniaque*.

Ce sel est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'ammoniaque caustique.

ACIDE HYDRILURIQUE. — ACIDE NITROHYDRILURIQUE.

Dans la préparation de l'alloxane au moyen de l'acide urique et de l'acide azotique, M. Schlieper a obtenu un sel ammoniacal formé par un nouvel acide qu'il a appelé *acide hydrilurique* $C^{12}H^5Az^3O^{11}$. Ce sel ammoniacal traité par la potasse, puis par l'acide chlorhydrique, donne l'acide à l'état libre : l'acide hydrilurique est insoluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante : traité par l'acide azotique, il donne de l'*acide nitrohydrilurique*.

OXIDE XANTHIQUE, XANTHINE OU ACIDE UREUX. $C^{10}Az^4H^4O^4$.

Ce corps, qui ne diffère de l'acide urique que par 2 équivalents d'oxigène, constitue des calculs très rares qui se déposent dans la vessie de l'homme. Il est blanc, peu soluble dans l'eau, soluble dans les carbonates alcalins, les alcalis caustiques et l'acide sulfurique concentré.

CYSTINE OU OXIDE CYSTIQUE. $C^6AzH^6O^4S^2$.

Cette substance a été découverte par Wollaston dans un calcul vésical. Elle est fort rare; cependant elle se forme dans la vessie de l'homme plus

fréquemment qu'on ne l'avait pensé d'abord. Elle constitue des calculs qui, à part un peu de mucus, sont toujours formés de cystine pure.

La présence du soufre dans la cystine a été constatée pour la première fois par MM. Baudrimont et Malaguti. Pour la mettre en évidence, il faut décomposer la cystine par un mélange de nitre et de potasse chauffé au rouge ou par de l'eau régale concentrée; il se forme de l'acide sulfurique qu'on reconnaît à la réaction caractéristique des sels solubles de barite.

La cystine se comporte relativement à certains acides, comme un alcali organique faible. Elle est blanche, cristalline, demi-transparente, insipide, inodore, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, très soluble dans l'ammoniaque. Elle se dissout aussi dans les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique étendus, et forme avec ces acides des sels d'une grande instabilité. La cystine jetée, même en très petite quantité, sur un charbon rouge, développe une odeur alliacée et arsenicale bien caractéristique. D'après M. Thaulow, elle laisserait dégager, quand on la chauffe dans un tube, un gaz spontanément inflammable au contact de l'air.

Les calculs de cystine fournissent cette matière pure en les dissolvant dans l'ammoniaque, filtrant la dissolution et la concentrant. La cystine s'en sépare en petits cristaux qui ne retiennent pas d'ammoniaque.

Les sels à base de cystine ont été jusqu'à présent peu étudiés.

ACIDE ROSACIQUE.

Nous signalons seulement ici l'existence de cet acide qui est caractérisé par sa coloration rose. On ne le rencontre que très rarement dans les urines, et il est toujours mélangé à l'acide urique. La composition de l'acide rosacique n'a pas été déterminée : sous l'influence de l'acide azotique, l'acide rosacique paraît se transformer en acide urique.

ACIDE HIPPURIQUE. $C^{18}H^8AzO^5,HO$.

M. Liebig a découvert, dans l'urine des animaux herbivores et dans celle des enfants, un acide azoté bien différent de l'acide urique, et qu'il a nommé *acide hippurique*.

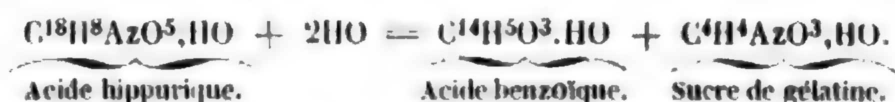
Pour préparer cet acide, on évapore de l'urine de cheval jusqu'au huitième de son volume et on la traite ensuite par une certaine quantité d'acide chlorhydrique; on voit bientôt se déposer un corps jaune et cristallin qui est de l'acide hippurique impur.

On fait redissoudre cet acide dans de l'eau et on décolore la liqueur par du charbon animal; l'acide hippurique se dépose bientôt en cristaux parfaitement blancs.

L'acide hippurique a été surtout étudié par M. Liebig; il cristallise en

gros prismes blancs et transparents terminés par des sommets dièdres. Cet acide est très soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur il entre d'abord en fusion et se décompose ensuite en donnant naissance à une substance rouge, qui a quelque analogie avec les résines, puis à un dépôt charbonneux, à une abondante sublimation d'acide benzoïque, et à des vapeurs d'acide cyanhydrique.

D'après M. Dessaignes, l'acide hippurique peut, dans un grand nombre de cas, éprouver un dédoublement fort remarquable. Lorsqu'on fait bouillir la dissolution aqueuse de cet acide en présence des acides énergiques, l'acide hippurique se dédouble en sucre de gélatine et en acide benzoïque :



$$\underbrace{C^{18}H^8AzO^5,HO}_{\text{Acide hippurique.}} + 2HO = \underbrace{C^{14}H^5O^3.HO}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{C^4H^4AzO^3,HO.}_{\text{Sucre de gélatine.}}$$

Le chlorure de chaux peut opérer également cette transformation.

L'acide hippurique donne aussi naissance à de l'acide benzoïque, quand on le met en présence de certains ferments ; mais l'urine de cheval qu'on laisse putréfier donne, par l'évaporation, une cristallisation abondante d'acide benzoïque : c'est même par cette dernière méthode que l'on prépare encore actuellement une partie de l'acide benzoïque que l'on trouve dans le commerce.

Lorsqu'on fait bouillir de l'acide hippurique en dissolution dans l'eau avec de l'oxide puce de plomb, il se forme de la benzamide et il se dégage en même temps de l'acide carbonique.

L'acide hippurique est décomposé par un mélange d'acide sulfurique, d'eau et de peroxide de manganèse. Il se dégage de l'acide carbonique, et si on filtre la liqueur bouillante, elle laisse déposer, en se refroidissant, une cristallisation abondante d'acide benzoïque, tandis qu'elle retient en dissolution du sulfate d'ammoniaque et du sulfate de manganèse (Pelouze).

L'acide sulfurique dissout l'acide hippurique, sans lui faire subir aucune altération ; à une température qui dépasse 120°, l'acide sulfurique le détruit et en sépare de l'acide benzoïque.

Les hippurates ont été récemment examinés par M. Schwartz : ces sels retiennent tous 1 équivalent d'eau et sont remarquables par leur belle cristallisation.

M. Liebig s'est assuré que l'urine de l'homme contenait une petite quantité d'acide hippurique dont on peut constater la présence en y ajoutant environ un vingtième de son volume d'acide chlorhydrique et en abandonnant le mélange au repos pendant vingt-quatre heures ; l'acide hippurique se dépose en longs cristaux blancs.

L'acide benzoïque mêlé à des boissons ou à des aliments se change,

dans l'acte de la digestion, en acide hippurique qu'on retrouve en proportion considérable dans l'urine.

Nous avons dit que l'urine des herbivores contient un ferment particulier, sous l'influence duquel l'acide hippurique se transforme rapidement en acide benzoïque. Toutefois il paraît démontré que l'urine du cheval et de la vache contient quelquefois, au moment même où elle sort de la vessie de ces animaux, de l'acide benzoïque.

CRÉATINE. $C^8H^9Az^3O^4.2HO$.

La créatine a été découverte dans les muscles des mammifères par M. Chevreul. M. Liebig en a constaté la présence dans la chair des animaux les plus divers : dans la chair de bœuf, de mouton, de cochon, de cheval, de lièvre, de poule et de brochet.

La créatine est neutre, inodore, insipide, soluble dans 75 parties d'eau froide et dans 94 parties d'alcool anhydre. Elle est très soluble dans l'eau bouillante, d'où elle se sépare par le refroidissement en prismes rectangulaires brillants et nacrés, qui perdent à 100°, 18 pour 100 d'eau ou 2 équivalents.

La créatine se dissout sans altération dans des liqueurs légèrement acides ou alcalines ; mais, en présence des acides concentrés, elle perd 4 équivalents d'eau et se change en une nouvelle base, la *créatinine*, dont on doit la découverte à M. Liebig.

La créatinine $C^8H^7Az^3O^2$ cristallise en prismes incolores, plus solubles dans l'eau et l'alcool que la créatine. Elle a une réaction alcaline et une saveur caustique, comme l'ammoniaque. Elle forme, avec tous les acides, des sels qui cristallisent avec facilité. Le chlorure double de platine et de créatinine cristallise en octaèdres aplatis, jaunes, à faces très larges, superposées en escalier.

La baryte bouillante et en grand excès décompose la créatinine et en sépare une nouvelle base organique, la *sarkosine ;* on voit en même temps apparaître les produits de la décomposition de l'urée par les alcalis, c'est-à-dire de l'ammoniaque qui se dégage et de l'acide carbonique qui est retenu par la baryte. En retranchant les éléments de la sarkosine de ceux de la créatine cristallisée, le reste représente, en effet, les éléments de l'urée :

$$\underbrace{C^8H^{11}Az^3O^6}_{\text{Créatine.}} = \underbrace{C^6H^7AzO^4}_{\text{Sarkosine.}} + \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}}$$

La sarkosine présente la même composition centésimale que la lactamide et l'uréthane, mais elle s'en distingue par son insolubilité dans l'éther et dans l'alcool. Elle cristallise en prismes rhomboédriques droits, d'une transparence parfaite; elle n'exerce aucune action sur les réactifs

colorés et possède une saveur douce, faiblement métallique. Elle forme, avec les divers acides, des sels cristallisables, et se comporte à leur égard comme une véritable base alcaline.

Le bouillon de viande contient non seulement de la créatine, mais encore de la créatinine et un acide particulier, *l'acide inosique*.

M. Liebig a constaté la présence d'une petite quantité de créatine et de créatinine dans l'urine de l'homme.

100 kil. de viande de bœuf fournissent environ 60 gr. de créatine, et 100 kil. de viande de cheval en donnent 72 gr.

Pour préparer la créatine, on pétrit avec de l'eau la viande hachée et préalablement dégraissée, celle surtout provenant d'animaux maigres ; on exprime le mélange dans un sac de toile, et le liquide qui en sort sert à traiter de la même manière une nouvelle quantité de viande.

Les liqueurs réunies sont portées à l'ébullition, puis séparées par le filtre de l'albumine et de la matière colorante qu'elles contenaient. On les évapore avec précaution jusqu'à consistance sirupeuse; on y ajoute de l'eau de baryte jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. L'eau de baryte sépare des sels insolubles et surtout du phosphate de baryte, du phosphate de magnésie, du phosphate ammoniaco-magnésien et du sulfate de baryte. Le liquide filtré et réduit au vingtième de son volume par l'évaporation laisse déposer, dans un lieu chaud, la créatine sous la forme d'aiguilles ou de petits cubes incolores.

ACIDE INOSIQUE. $C^{10}H^{6}Az^{2}O^{10},HO$.

On trouve cet acide dans les eaux-mères du bouillon, d'où l'on a extrait la créatine. Cet acide est incristallisable, très soluble dans l'eau, d'une saveur de bouillon très agréable. L'alcool le précipite de la dissolution aqueuse. Il est insoluble dans l'éther ; il ne forme pas de précipité dans les eaux de chaux et de barite ; il trouble au contraire les sels de cuivre dans lesquels il produit un précipité vert bleu, insoluble dans l'eau bouillante.

Les inosates, chauffés sur une lame de platine, se décomposent en répandant une odeur de rôti.

MATIÈRES ALBUMINEUSES.

PROTÉINE. $C^{10}H^{31}Az^{5}O^{12}$.

D'après M. Mulder, toutes les substances albumineuses, c'est-à-dire l'albumine végétale ou animale, la fibrine, la caséine, etc., résultent de la combinaison du soufre, du phosphore et de quelques sels, avec une substance azotée qu'il nomme *protéine*.

Pour obtenir la protéine pure, on traite l'albumine ou la caséine successivement par l'eau, l'alcool et l'éther ; on la soumet ensuite à l'action de l'acide chlorhydrique étendu, afin de la débarrasser des sels terreux qu'elle peut contenir ; on la dissout à une température de 50° dans de la potasse étendue ; on la précipite par de l'acide acétique.

Le précipité doit être lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus d'acétate de potasse.

La protéine ainsi obtenue est blanche, inodore, insipide ; elle attire rapidement l'humidité de l'air ; elle se décompose par la chaleur en donnant naissance à tous les produits qui caractérisent la distillation des corps azotés.

Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; elle forme avec les alcalis et les acides de véritables combinaisons. Lorsqu'on la fait bouillir avec la potasse, elle se décompose en dégageant de l'ammoniaque.

Le cyanoferrure et le cyanoferride de potassium précipitent la protéine de sa dissolution dans les alcalis. Une ébullition prolongée finit par dissoudre complétement la protéine.

Cette substance, traitée par l'acide chlorhydrique concentré, se dissout en produisant une belle coloration d'un bleu indigo. La protéine traitée par l'acide azotique se colore en jaune et forme un acide que M. Mulder a désigné sous le nom d'*acide xanthoprotéique*.

L'acide xanthoprotéique a pour formule $C^{34}H^{24}Az^{4}O^{12},HO$. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il se combine non seulement avec les bases, mais encore avec les acides. Ses combinaisons sont colorées en jaune.

L'acide sulfurique concentré se combine à la protéine et donne naissance à un acide que M. Mulder a nommé *acide sulfoprotéique*. Lorsqu'on fait bouillir de la protéine avec de l'acide sulfurique étendu, il se forme une substance blanche et cristalline que l'on a désignée sous le nom de *leucine* ou *aposépédine*.

Le chlore réagit sur toutes les dissolutions de protéine et forme un précipité blanc, insoluble dans l'eau, dans lequel M. Mulder admet l'existence de l'acide chloreux.

Le tannin se combine avec la protéine, avec laquelle il forme un composé insoluble. Plusieurs sels se combinent également avec la protéine.

FIBRINE.

La fibrine est la substance qui se trouve en suspension dans le sang et qui lui donne la propriété de se coaguler. C'est elle qui constitue en grande partie la substance solide des muscles. Elle est alors traversée par des prolongements de vaisseaux, par des artères, des nerfs, des aponévroses dont il est impossible de la débarrasser.

Lorsque le sang est extrait des vaisseaux qui le contiennent, il se sépare en deux parties : l'une forme une espèce de gelée que l'on nomme *caillot*, tandis que l'autre est liquide et constitue le *sérum*. La fibrine reste entièrement dans le caillot ; c'est elle qui retient, comme dans un réseau, les globules du sang qui sont colorés en rouge. Pour retirer la fibrine du caillot, on le coupe en tranches minces que l'on écrase et qui sont placées ensuite sur une toile ; on les soumet à un filet d'eau froide ; les globules sont entraînés, tandis que la fibrine reste sur la toile, sous la forme de filaments blancs et élastiques.

La fibrine peut encore être obtenue en battant du sang avec un balai, à l'extrémité duquel viennent s'attacher de longs filaments de fibrine impure. On lave d'abord cette fibrine à grande eau pour la débarrasser des principes solubles du sang qu'elle peut retenir, on la soumet à la dessiccation, puis on la lave avec de l'alcool et de l'éther, qui enlèvent les matières grasses. On la traite ensuite par des acides faibles et enfin par de l'eau distillée.

La fibrine ainsi purifiée est blanche, complétement insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Lorsqu'on la brûle, elle laisse toujours de 2 à 3 pour 100 de cendres, qui consistent principalement en phosphate de magnésie et en phosphate de chaux.

La fibrine desséchée à l'étuve devient cornée, grise et opaque ; chauffée à 200°, elle se décompose en donnant naissance à des produits ammoniacaux et en laissant un charbon brillant et volumineux.

Une longue ébullition altère la fibrine. Une partie de cette substance devient alors soluble dans l'eau, une autre reste insoluble. M. Mulder désigne cette dernière sous le nom de *bi-oxide de protéine*. La partie soluble constituerait le *trit-oxide de protéine*.

On a reconnu que la fibrine extraite du sang de jeunes animaux peut, sous l'influence d'une faible chaleur, devenir complétement soluble dans l'eau et présenter alors toutes les propriétés de l'albumine (MM. Magendie et Fremy). L'eau oxigénée, comme l'a démontré M. Thénard, est immédiatement décomposée par la fibrine et peut servir à caractériser cette substance. Lorsqu'on abandonne pendant quelques jours la fibrine dans de l'eau que l'on a le soin de renouveler de temps en temps, cette substance peut, d'après M. Gay-Lussac, se dissoudre complétement en dégageant une odeur fétide d'hydrogène sulfuré. M. Wurtz a reconnu que cette liqueur contenait une matière albumineuse coagulable par la chaleur, de l'ammoniaque, de l'acide acétique et de l'acide butyrique.

Les acides agissent en général sur la fibrine et produisent avec elle une masse blanche et gélatineuse.

L'acide azotique s'unit à la fibrine et la colore en jaune : si l'on fait chauffer légèrement un mélange de fibrine et d'acide azotique, il se dégage de l'azote et il se produit de l'*acide xanthoprotéique*.

L'acide sulfurique se comporte d'une manière différente, suivant qu'on le met en contact avec la fibrine des muscles ou la fibrine du sang. La fibrine musculaire, traitée par l'acide sulfurique, devient gélatineuse et se dissout ensuite complétement; lorsqu'on étend cette dissolution et qu'on la fait bouillir pendant quelque temps, il se produit du sulfate d'ammoniaque, de la leucine et une substance soluble dans l'alcool.

La fibrine du sang, traitée par l'acide sulfurique concentré, donne une gelée transparente et légèrement jaunâtre, insoluble dans un excès d'acide. La fibrine du sang, soumise à l'action de l'acide sulfurique étendu, semble se dédoubler en produisant une substance gélatineuse, insoluble, et un composé soluble dans l'eau; la partie gélatineuse se dissout dans l'eau lorsque l'on a enlevé par des lavages l'excès d'acide.

L'acide chlorhydrique gazeux est absorbé par la fibrine. L'acide chlorhydrique liquide la dissout et se colore en violet. La liqueur étendue d'eau forme un précipité blanc que l'on considère comme un chlorhydrate de fibrine, qui est insoluble dans l'eau acidulée, mais qui se dissout complétement dans l'eau pure. Cette dissolution est précipitée par les acides et par le cyanoferrure de potassium.

L'acide chlorhydrique très affaibli, et ne contenant que $0^{g},694$ d'acide pour 1 litre d'eau, transforme à froid, après quelques heures de contact, la fibrine en une gelée transparente qui se dissout dans l'eau pure. Cette dissolution se coagule par la chaleur; elle est précipitée par le tannin, par le cyanoferrure de potassium et par les acides. L'acide chlorhydrique étendu dissout encore avec plus de facilité la fibrine lorsqu'on le mélange avec quelques gouttes de suc gastrique. Ces propriétés peuvent expliquer, d'après MM. Bouchardat et Sandras, la rapidité avec laquelle la fibrine se dissout dans l'estomac.

La fibrine, mise en contact avec l'acide acétique, produit une gelée incolore et transparente qui est soluble dans l'eau bouillante; cette dissolution, soumise à une douce évaporation, se recouvre d'une pellicule blanche. L'acétate de fibrine est précipité par les acides et par les alcalis, mais un excès d'alcali redissout le précipité.

La fibrine entre en dissolution dans la potasse, même étendue; les acides peuvent la précipiter, mais elle a éprouvé dans ce cas une altération. Lorsqu'on traite en effet cette dissolution par un acide, elle dégage toujours une certaine quantité d'hydrogène sulfuré. D'après M. Denis, quelques sels, tels que l'azotate de potasse, le chlorure de baryum, le sulfate de potasse, etc., peuvent opérer la dissolution de la fibrine. Cette dissolution avait été considérée par quelques chimistes comme présentant les propriétés de l'albumine, mais il est facile de reconnaître qu'une dissolution de fibrine dans le nitre ne possède pas les caractères de l'albumine; elle peut bien se coaguler par la chaleur comme l'albumine, mais elle est précipitable par l'acide acétique, ce qui la dis-

tingue complétement de l'albumine (MM. Magendie et Fremy). La fibrine absorbe un certain nombre de sels et produit des composés qui sont insolubles et imputrescibles.

D'après les analyses récentes de fibrine publiées par MM. Dumas et Cahours, la fibrine contient en centièmes :

Carbone	=	62,78
Hydrogène	=	6,96
Azote	=	16,78
Oxigène	=	53,48

MM. Mulder et Liebig admettent que la fibrine présente exactement la même composition que la caséine et l'albumine. D'après MM. Dumas et Cahours, la fibrine contiendrait un peu plus d'azote et moins de carbone.

ALBUMINE.

L'albumine est répandue en abondance dans les êtres organisés. Elle existe dans l'organisation animale et végétale.

L'albumine est considérée par M. Mulder comme de la protéine unie à quelques traces de soufre et de phosphore. Elle se trouve à l'état de dissolution dans quelques liquides de l'organisation animale, tels que le sang et le blanc d'œuf.

Lorsqu'on soumet une dissolution d'albumine à une température de 65°, elle devient opaline, et si on porte la température à 75°, l'albumine se coagule alors complétement. M. Chevreul a démontré que la coagulation de l'albumine était due à une véritable modification isomérique et qu'elle se produisait sans perte d'eau. L'albumine, en se coagulant par l'action de la chaleur, rassemble dans une sorte de réseau tous les corps qui sont en suspension dans le liquide : aussi l'emploie-t-on pour clarifier les différentes liqueurs. Lorsqu'on chauffe de l'albumine à une température de 150° dans un tube de verre fermé des deux bouts, l'albumine, qui s'est d'abord coagulée, se redissout ensuite par l'action de la température et de la pression.

La coagulation de l'albumine sous l'influence de la chaleur est incomplète lorsque la dissolution est très étendue. Ainsi une liqueur qui est formée de 1 partie d'albumine et de 10 parties d'eau ne se coagule plus par la chaleur et devient simplement opaline. Lorsqu'on évapore de l'albumine à une température qui reste au-dessous de son point de coagulation, on obtient une masse gommeuse et transparente qui peut se redissoudre entièrement dans l'eau.

L'alcool détermine la précipitation complète de l'albumine. L'albumine coagulée par l'alcool se trouve alors dans le même état que l'albumine coagulée par la chaleur.

L'éther et l'essence de térébenthine, d'après les observations de M. Chevreul, produisent aussi les mêmes phénomènes sur la coagulation de l'albumine du blanc d'œuf. L'albumine est coagulée immédiatement par la créosote.

Le chlore et le brome déterminent la précipitation de l'albumine. Il se forme, sous l'influence du chlore, une combinaison d'acide chloreux et de protéine que M. Mulder représente par la formule $C^{40}H^{31}Az^5O^{12},ClO^3$.

Presque tous les acides précipitent en blanc l'albumine, à l'exception de l'acide phosphorique tri-hydraté et de l'acide acétique. Ce dernier acide fait prendre en gelée les dissolutions concentrées d'albumine.

L'acide azotique est de tous les acides celui qui coagule le plus facilement l'albumine, ce qui permet de reconnaître sa présence dans les liquides de l'organisation animale.

L'acide chlorhydrique concentré dissout l'albumine en produisant une liqueur d'un beau bleu.

L'albumine paraît se combiner avec les bases alcalines et forme avec elles des combinaisons solubles.

La baryte, la chaux et la strontiane précipitent l'albumine ; les combinaisons ainsi obtenues sont insolubles dans l'eau. Quelques sels exercent sur l'albumine des réactions dignes d'intérêt ; ainsi la présence de l'albumine dans des dissolutions de fer et de cuivre empêche les oxides métalliques d'être précipités par la potasse.

Presque tous les sels métalliques sont précipités par l'albumine ; nous citerons principalement le bichlorure de mercure qui forme, dans les dissolutions d'albumine, un précipité blanc insoluble dans l'eau. Aussi l'albumine est-elle considérée comme le meilleur antidote du sublimé corrosif (M. Orfila). D'après M. Lassaigne, ce précipité serait une véritable combinaison d'albumine et de bichlorure de mercure. L'albumine peut aussi se combiner avec d'autres sels, principalement avec le sulfate de cuivre.

La dissolution de noix de galle précipite complétement l'albumine.

Lorsqu'on fait bouillir, pendant soixante heures au moins, de l'eau qui tient en suspension de l'albumine coagulée, le précipité disparaît peu à peu et se transforme en une substance soluble dans l'eau, que M. Mulder nomme *tritoxide de protéine*, et qui a pour formule $C^{40}H^{31}Az^5O^{15},HO$, la protéine étant représentée par la formule $C^{40}H^{31}Az^5O^{12}$.

Si l'on abandonne à elle-même une dissolution albumineuse, elle ne tarde pas à présenter tous les phénomènes de la putréfaction ; elle éprouve dans ce cas une décomposition complète, et se transforme, comme l'a reconnu M. Thénard, en un ferment qui peut produire la fermentation alcoolique du sucre.

La dissolution d'albumine est naturellement alcaline ; mais si l'on y ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique ou acétique, comme l'ont re-

connu MM. Dutrochet, Andral et Gavarret, on voit la liqueur devenir opaque au bout d'un jour et se remplir de corpuscules arrondis qui engendrent un mycoderme particulier, appelé *penicillum glaucum*.

Nous venons de parler des propriétés chimiques de l'albumine en dissolution ; mais on connaît l'albumine à l'état insoluble, telle qu'on l'obtient en soumettant à une température de 70° la dissolution aqueuse d'albumine. On considère généralement ces deux espèces d'albumine comme isomériques. A l'état insoluble, l'albumine ne pourrait être confondue avec la fibrine, car elle n'exerce aucune action sur l'eau oxigénée.

D'après les analyses de MM. Dumas et Cahours, l'albumine a pour composition centésimale :

$$
\begin{aligned}
C &= 53,59 \\
H &= 7,27 \\
Az &= 15,72 \\
O &= 23,52
\end{aligned}
$$

On trouve dans un grand nombre de plantes une substance, l'albumine végétale, qu'on avait depuis longtemps comparée à l'albumine animale, qui présentait, en effet, les mêmes propriétés et qui se coagulait à la même température ; l'identité de l'abumine végétale et animale a été démontrée analytiquement par M. Mulder ; ce fait est d'une grande importance pour la physiologie ; il prouve, en effet, que les végétaux contiennent tout formés quelques uns des principes que l'on retrouve dans l'organisation animale, et que les animaux ne font que recevoir l'albumine qui existe dans leurs aliments.

CASÉINE.

La caséine est une substance albumineuse qui existe dans le lait. Pour l'obtenir à l'état de pureté, on peut, d'après M. Rochleder, traiter d'abord le lait par une certaine quantité d'acide sulfurique ; il se forme un précipité qui est lavé à grande eau, et soumis ensuite, à froid, à l'action du carbonate de soude qui dissout la caséine ; la dissolution est abandonnée à une température de 20°, afin que le beurre se sépare complétement. On précipite ensuite la dissolution par l'acide sulfurique : le précipité est lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides.

La caséine retient encore des traces d'acide sulfurique qu'on lui enlève par du carbonate de soude ; enfin, on traite la caséine par l'alcool et l'éther, qui dissolvent les matières grasses qu'elle peut retenir.

La caséine, ainsi obtenue, est blanche, à peine soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, elle est soluble dans les alcalis ; les acides déterminent sa précipitation et tendent ensuite à se combiner avec elle : elle rougit faiblement le papier de tournesol.

L'acide phosphorique est le seul acide qui ne détermine pas la coagu-

lation de la caséine. Les acides acétique, tartrique et oxalique forment dans les dissolutions de caséine un précipité qui se dissout dans un excès d'acide.

Les dissolutions de caséine dans les acides ou les alcalis soumises à l'évaporation se recouvrent d'une pellicule blanche semblable à celle qui se forme lorsqu'on fait évaporer du lait.

La caséine est précipitée de sa dissolution par la présure.

Sa composition centésimale paraît être la même que celle de l'albumine.

En faisant agir la potasse sur la caséine, M. Liebig a obtenu une substance cristalline, la *tyrosine*, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, très peu soluble dans l'eau.

LEUCINE. $C^{12}H^{13}AzO^{4}$.

La caséine, abandonnée à elle-même, éprouve une décomposition putride pendant laquelle se forme une substance particulière que Proust a décrite sous le nom d'*oxide caséique*, et que Braconnot a plus tard désignée sous le nom d'*aposépédine*. D'après M. Mulder, cette matière est identique avec la *leucine*, produite par l'action de l'acide sulfurique étendu et bouillant sur la viande, ou par celle de la potasse caustique sur tous les principes protéiques (albumine, fibrine et caséine).

La leucine est soluble dans l'eau et dans l'alcool ; elle se présente en paillettes blanches, semblables à la cholestérine. Elle est insoluble dans l'éther ; elle se dissout, sans la moindre trace de vapeurs rutilantes, dans l'acide azotique, et la dissolution laisse déposer, par la concentration et le refroidissement, de belles aiguilles incolores. Ce composé, identique avec l'*acide nitroleucique* de Braconnot, doit être considéré, d'après MM. Laurent et Gerhardt, comme de l'azotate de leucine : $C^{12}H^{13}AzO^{4}$, AzO^{5},HO. Cet azotate s'unit avec la chaux, la magnésie et forme avec l'azotate d'argent une combinaison cristallisable. La leucine produit encore un sel cristallisé avec l'acide chlorhydrique $C^{12}H^{13}AzO^{4}$,HCl. Elle se comporte donc, relativement aux acides, comme une base animale, semblable à l'urée et au sucre de gélatine (Laurent et Gerhardt).

D'après M. Liebig, la leucine maintenue en fusion avec son poids de potasse caustique, jusqu'à ce que l'ammoniaque qu'elle dégage soit mêlée d'hydrogène libre, donne successivement naissance à l'acide valérianique et à de l'acide butyrique qui restent unis à de la potasse.

On prépare la leucine en laissant putréfier pendant plusieurs mois du caséum ou du gluten que l'on a soin d'entretenir constamment humides. Lorsque le dégagement des gaz a cessé, on étend la masse d'eau, on la filtre et on l'évapore en consistance de sirop qu'on traite par l'alcool bouillant. Ce liquide laisse déposer par le refroidissement la leucine qu'on purifie à l'aide de plusieurs cristallisations successives dans l'alcool.

La putréfaction du fromage donne naissance, indépendamment de la leucine, à une huile acide, jaune, plus lourde que l'eau, et à un corps soluble dans l'alcool, de composition et de propriétés d'ailleurs mal connues, que M. Braconnot a désigné sous le nom d'*acide caséique*.

ACTION DES CORPS OXIDANTS SUR LES MATIÈRES ALBUMINEUSES.

L'albumine, la fibrine et la caséine, soumises à l'action oxidante d'un mélange de bi-oxide de manganèse ou d'acide chromique et d'acide sulfurique, donnent des composés extrêmement divers qui ont été signalés par M. Guckelberger.

Voici, indépendamment de plusieurs substances que leur faible proportion n'a pas permis d'examiner, la liste des composés résultant de l'oxidation des matières albumineuses :

Les acides formique, acétique, métacétique, butyrique, valérianique, caproïque et benzoïque ;

Les aldéhydes acétique, métacétique et butyrique ;

L'essence d'amandes amères et l'acide cyanhydrique ;

Le valéronitrile $C^{10}H^9Az$ et une huile pesante d'une odeur de cannelle.

ACTION DES ALCALIS SUR LES MATIÈRES ALBUMINEUSES.

Lorsqu'on fait bouillir la caséine ou l'albumine avec une dissolution concentrée de potasse jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, la dissolution contient alors du carbonate et du formiate de potasse, de la leucine et deux autres corps que M. Mulder a désignés sous les noms de *protide* et d'*érytroprotide*.

En saturant la liqueur alcaline par de l'acide sulfurique et évaporant, la plus grande partie du sulfate de potasse se dépose pendant l'évaporation ; le résidu est repris par de l'alcool bouillant qui laisse déposer l'érytroprotide en se refroidissant. La dissolution alcoolique, abandonnée à une évaporation spontanée, donne une cristallisation abondante de leucine, tandis que les eaux mères retiennent la protide.

L'érytroprotide est brune et molle, très soluble dans l'eau et même déliquescente ; elle précipite la plupart des dissolutions métalliques, ainsi que le tannin. D'après M. Mulder, en analysant sa combinaison avec l'oxide de plomb, on lui trouve pour formule $C^{13}H^8Az^2O^5$.

La protide est précipitée de sa dissolution par le sous-acétate de plomb ; ce sel, décomposé par l'acide sulfhydrique, donne la protide à l'état de pureté.

Cette dernière substance a pour formule $C^{13}H^9Az^2O^4$. Elle est amorphe et solide, d'un jaune paille, précipitable par les sels de plomb, le bichlorure de mercure, l'azotate d'argent et le tannin.

VITELLINE.

MM. Dumas et Cahours ont donné le nom de *vitelline* à une substance azotée qui se trouve dans le jaune d'œuf; elle présente toutes les propriétés de l'albumine, mais elle diffère de cette substance par sa composition. On peut la considérer comme de l'albumine combinée à 3 équivalents d'eau.

GLUTEN.

Lorsqu'on soumet à l'action d'un faible courant d'eau certaines farines, l'eau entraîne l'amidon et laisse comme résidu une substance molle et filante dont nous avons déjà parlé en traitant de la farine, qui a reçu le nom de *gluten*.

Le gluten a été examiné par MM. Dumas et Cahours. Lorsqu'on le soumet à l'action de l'alcool bouillant, on en retire trois substances différentes : l'une, qui est soluble dans l'alcool, est nommée *glutine* et possède sensiblement la même composition que l'albumine; l'autre, qui est également soluble dans l'alcool, a été nommée *caséine végétale ;* elle présente la même composition que la caséine extraite du lait. La partie insoluble dans l'alcool a été considérée comme identique avec la fibrine animale.

AMANDINE.

MM. Dumas et Cahours ont donné le nom d'*amandine* à une substance que l'on trouve en grande quantité dans les végétaux et que l'on retire principalement de l'amande de toutes les rosacées.

L'amandine est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther; elle se coagule par la chaleur et sous l'influence de tous les acides, même de l'acide acétique étendu et de l'acide phosphorique. L'acide chlorhydrique produit avec elle la belle teinte bleue qui caractérise toutes les substances albumineuses.

L'amandine peut être complétement précipitée de sa dissolution par la présure; elle se dissout avec facilité dans les alcalis. Cette dissolution est coagulée ensuite par les acides. Sa composition en centièmes a été déterminée par MM. Dumas et Cahours. On voit qu'elle s'éloigne de celle des composés albumineux qui contiennent environ 15,5 p. 100 d'azote, tandis que l'amandine en contient 18,5 :

C	=	50,9
H	=	6,5
Az	=	18,5
O	=	24,1

LÉGUMINE.

Cette substance a été découverte par M. Braconnot dans les pois et les haricots ; elle présente une grande analogie avec la caséine.

La légumine est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther ; elle forme avec l'acide acétique un précipité qui se redissout dans un excès d'acide végétal : c'est là en quelque sorte son caractère distinctif. La légumine se dissout dans les alcalis libres ou carbonatés et dans les eaux de chaux et de baryte. D'après les analyses de MM. Dumas et Cahours, la légumine est isomérique avec l'amandine.

MATIÈRES GÉLATINEUSES.

La peau, le tissu des os, les cartilages, etc., abandonnent à l'eau bouillante une substance qui a reçu le nom de *gélatine*.

On a cru pendant longtemps que cette substance était toujours la même ; mais M. Muller a démontré que les cartilages donnent naissance à un corps particulier, qu'il a nommé *chondrine*, et qui est différent de la gélatine.

CHONDRINE. $C^{32}H^{26}Az^{4}O^{14}$.

Cette substance s'obtient en faisant bouillir pendant quarante-huit heures environ des cartilages costaux d'homme ou de veau ; on évapore la liqueur à consistance gélatineuse, et on la traite par l'éther qui enlève les corps gras.

La chondrine est précipitée de sa dissolution par presque tous les acides ; mais ce précipité est soluble dans un excès de précipitant. L'acide carbonique précipite également la chondrine.

Les dissolutions de sulfate d'alumine, d'alun, d'acétate de plomb, de sulfate de fer, forment dans les dissolutions de chondrine des précipités volumineux ; ces caractères établissent une distinction entre la chondrine et la gélatine. Cette dernière substance n'est pas précipitée par les réactifs que nous venons d'indiquer.

Le chlore précipite la dissolution de chondrine, et donne, d'après M. Schrœder, un précipité qui a pour formule $C^{32}H^{26}Az^{4}O^{14}Cl$.

GÉLATINE $C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5}$.

D'après Mulder, la gélatine présente la composition suivante :

C	=	50,7
H	=	6,25
Az	=	19,32
O	=	24,26

Cette composition correspond à la formule $C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5}$.

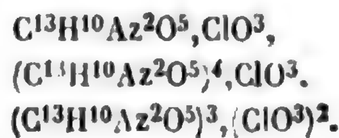
La gélatine, qui porte souvent dans les arts le nom de *colle forte*, est incolore et transparente lorsqu'elle est pure; elle est remarquable par sa grande cohérence; elle est inodore, insipide, neutre aux réactifs colorés. Lorsqu'on la soumet à l'action de la chaleur, elle entre d'abord en fusion et se décompose ensuite, en répandant une odeur désagréable de corne brûlée.

La gélatine ne se dissout pas dans l'eau froide et ne fait que s'y ramollir; dans ce cas, elle s'hydrate et peut prendre jusqu'à six fois son poids d'eau.

Sous l'influence de l'eau bouillante, la gélatine entre en dissolution et fait prendre par le refroidissement l'eau en gelée; un liquide qui ne contient qu'un centième de gélatine peut former une gelée en se refroidissant. Cette gelée s'altère assez rapidement sous l'influence de la chaleur et devient acide.

La gélatine n'est pas sensiblement soluble dans l'alcool. M. Thenard a prouvé que les dissolutions de gélatine sont précipitées par le chlore et donnent naissance à un précipité blanc élastique, imputrescible, qui contient du chlore, et que M. Mulder considère comme une combinaison d'acide chloreux et de gélatine.

M. Mulder admet que, dans la réaction du chlore sur la gélatine, on peut obtenir les corps suivants :



$$C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5},ClO^{3},$$
$$(C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5})^{4},ClO^{3}.$$
$$(C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5})^{3},(ClO^{3})^{2}.$$

Si l'on fait bouillir pendant plusieurs heures une dissolution de gélatine, cette substance perd la propriété de se prendre en gelée; lorsqu'on traite par du chlore, d'après M. Gondœver, la gélatine ainsi modifiée, on obtient un précipité qui a pour formule $(C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5})^{5},(ClO^{3})^{3}$. Les alcalis peuvent aussi faire éprouver à la gélatine une modification qui lui fait perdre la propriété de se prendre en gelée.

La gélatine peut se combiner avec quelques sels insolubles, et principalement avec du phosphate de chaux récemment précipité.

Le sublimé corrosif s'unit également avec la gélatine.

La dissolution de tannin précipite complétement la gélatine : c'est sur l'affinité du tannin pour les substances gélatineuses qu'est fondé le tannage des cuirs.

Les alcalis et les acides ne paraissent pas contracter de combinaisons avec la gélatine; mais M. Braconnot a reconnu que si l'on fait digérer de la gélatine avec deux fois son poids d'acide sulfurique, et qu'on sature ensuite l'acide par du carbonate de chaux, on obtient par l'évaporation

de la liqueur une substance cristalline, qu'il a nommée *sucre de gélatine* ou *glycocolle*.

SUCRE DE GÉLATINE OU GLYCOCOLLE. $C^4H^5AzO^4$.

On peut préparer le glycocolle par deux procédés différents :

1° On fait bouillir l'acide hippurique avec 4 parties d'acide chlorhydrique concentré : l'acide hippurique se dédouble alors en acide benzoïque qui cristallise par le refroidissement de la liqueur, et en glycocolle qui reste en combinaison avec l'acide chlorhydrique ; en décomposant le chlorhydrate de glycocolle par un alcali en présence de l'alcool absolu, on obtient le glycocolle pur en petits cristaux blancs.

2° M. Braconnot, qui a découvert le sucre de gélatine, prépare ce corps en mélangeant 12 gr. de gélatine avec 24 gr. d'acide sulfurique concentré. Après vingt-quatre heures, il ajoute au mélange 100 gr. d'eau ; il le fait bouillir pendant cinq heures, sature la liqueur par la craie, l'évapore à consistance sirupeuse et obtient, au bout d'un mois, des cristaux de glycocolle. Les propriétés et la composition du sucre de gélatine ont été déterminées récemment, avec le plus grand soin, par MM. Boussingault et Horsford.

Le glycocolle possède une saveur sucrée, mais ne fermente pas ; il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther. Il n'exerce aucune action sur les réactifs colorés. Chauffé avec un excès de potasse, il dégage de l'ammoniaque.

Le glycocolle se décompose sous l'influence des corps oxidants, tels que le chlore, l'hypermanganate de potasse, l'acide azotique concentré, et donne naissance à un acide non azoté.

Le glycocolle s'unit avec la potasse, la baryte, l'oxide de plomb, l'oxide de cuivre et forme souvent des composés cristallins.

Il existe des combinaisons de glycocolle avec les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique, oxalique, acétique, etc., avec le chlorure de platine et un grand nombre de sels métalliques.

ACTION DES CORPS OXIDANTS SUR LA GÉLATINE.

M. Schlieper a examiné l'action de l'acide chromique sur la gélatine : il a montré qu'on obtient de l'acide cyanhydrique, de l'acide benzoïque, de l'acide valérianique et de l'acide acétique. Outre ces acides, il a reconnu, parmi les produits de cette réaction, la présence du valéronitrile et d'un nouveau corps qu'il a appelé *valéracétonitrile*.

Le valéracétonitrile $C^{52}H^{48}Az^4O^{12}$ est incolore, fluide et très réfringent, d'une saveur éthérée et brûlante, d'une densité de 0,19. Il bout à 69°. Il est inflammable, assez soluble dans l'eau, soluble dans l'éther ; l'acide sulfurique concentré le décompose en acide acétique, en acide valérianique et en sulfate d'ammoniaque.

FABRICATION DE LA COLLE.

La gélatine est connue sous le nom de *colle forte*, lorsqu'on l'emploie dans les arts, et de *gélatine sèche*, lorsqu'on la destine à l'alimentation.

On extrait la colle et la gélatine des rognures de peau, de certaines parties molles des animaux, des cornes, des sabots et des os.

Ces substances sont employées fraîches et sèches. Lorsque les tissus frais ne peuvent être employés tous de suite, on les immerge dans un lait de chaux pour prévenir leur fermentation; cette immersion dure quinze ou vingt jours; on les expose ensuite à l'air pour les faire dessécher et pour pouvoir les expédier facilement.

Ces substances ainsi préparées portent le nom de *colle-matière*. On les plonge dans l'eau pour les faire gonfler et leur enlever l'excès de chaux qui pourrait, au moment de l'extraction, réagir sur la colle. Lorsque ces matières ont été complétement dégagées de chaux, on les porte dans une chaudière à double fond, mobile et trouée; la chaudière est munie d'un robinet entre les deux fonds. On arrose les matières aux deux tiers de la chaudière avec de l'eau à 30°; on porte vivement la liqueur à l'ébullition; on brasse de temps en temps pour que la dissolution soit homogène, et lorsqu'une portion, mise à refroidir, se prend en gélée ferme, on soutire dans une chaudière voisine, dont la température doit être à peu près de 100°, pour que les substances étrangères à la colle puissent se déposer avant le refroidissement.

Au bout de quatre ou cinq heures de repos, on introduit le liquide dans des moules en bois de sapin bien dressés et très propres, au moyen d'un entonnoir muni d'un tamis destiné à retenir les impuretés. Les moules doivent être complétement remplis et placés dans un atelier dallé maintenu à une basse température.

Au bout de quinze à dix-huit heures, la colle est prise. On transporte les moules dans un séchoir ouvert de tous côtés, garni de persiennes; on promène sur les parois des moules un couteau flexible mouillé pour détacher la colle; on renverse le moule sur une table également mouillée où se dépose le pain de gélatine. On le divise en plaques horizontales au moyen d'un fil de laiton disposé de manière à ce que ces plaques soient toutes de la même épaisseur. On les divise de nouveau suivant la dimension en surface qu'on veut donner aux feuilles de colle; on les étend sur des châssis garnis de cordes qu'on transporte sur des tasseaux fixés à des montants qui garnissent le séchoir: ces châssis sont placés à 5 ou 6 centimètres de distance les uns des autres, et, pour rendre la dessiccation plus égale, on retourne les feuilles trois ou quatre fois par jour.

Le séchage de la colle est la partie la plus délicate de cette fabrication. Si, dans les premiers moments de l'exposition de la gélatine sur les

châssis, la température atmosphérique est trop élevée, la gelée coule et abandonne les filets; par des temps de gelée, les feuilles se fendent et se déforment; une influence électrique peut occasionner de grandes pertes; un vent sec et chaud dessèche trop promptement et fait fendiller les feuilles; un brouillard qui s'introduit dans le séchoir altère la surface de la colle. Pour prévenir tous ces accidents, on ne fabrique guère qu'à l'automne ou au printemps, et, dans tous les cas, on fait un usage intelligent des persiennes qui garnissent le séchoir.

Les feuilles, amenées au point d'être facilement maniables, sont transportées dans une étuve où elles acquièrent le degré de dessiccation convenable. Il suffit alors de les lustrer en les plongeant dans de l'eau chaude, en les frottant avec une brosse mouillée, et de les reporter pendant quelques heures dans une étuve.

La *colle-matière* ne s'est pas dissoute entièrement dans l'eau. Après un premier soutirage, on verse de l'eau chaude sur le résidu; on fait bouillir de nouveau, et l'on procède pour cette seconde dissolution comme pour la première. Le résidu est encore soumis à une troisième ébullition, puis porté à la presse. La liqueur est clarifiée avec 1/600 d'alun; elle est ramenée ensuite à une densité convenable, et est employée comme première eau à une nouvelle opération.

On pourrait se dispenser de ces trois opérations successives en employant pour la dissolution de la colle-matière une plus grande quantité d'eau qu'on ferait évaporer; mais on remarque que, par ce procédé usité dans beaucoup de fabriques, on obtient une colle d'une moins bonne qualité. La gélatine, comme le sucre, paraît s'altérer par une longue ébullition. La colle qui en provient est hygrométrique, et si, sous ce rapport, elle convient à quelques industries, telles que la chapellerie, elle ne pourrait être employée efficacement dans les arts où elle doit agir en raison de sa ténacité et de son inaltérabilité à l'air.

COLLE D'OS.

Lorsqu'on maintient pendant quelque temps un os dans une dissolution d'acide chlorhydrique, il devient flexible, mou et transparent; dans cette immersion, l'acide dissout les sels calcaires et laisse à nu la substance gélatineuse qui peut ensuite se transformer en gélatine sous l'influence de l'eau bouillante. C'est sur cette réaction chimique qu'est basée l'extraction de la gélatine des os, qui a été pratiquée en grand par d'Arcet.

Les os destinés à la fabrication de la colle sont lavés, cassés au moyen d'une hachette, ou divisés au moyen de cylindres mus par une machine à vapeur, comme cela s'exécute dans la fabrique de M. Capdeville, à la Glacière; les os sont portés ensuite à l'ébullition

dans l'eau, afin d'en extraire la graisse, qui vient surnager à la surface du liquide.

Ces os sont mis en digestion pendant vingt-quatre heures dans des baquets contenant de l'acide chlorhydrique ramené à la densité de 6° ; on réitère cette opération jusqu'à ce qu'on ait employé un poids d'acide à 22° égal à celui des os. Cette première opération dure à peu près dix heures ; les eaux de lavage sont déversées sur d'autres baquets, jusqu'à ce que l'acide soit entièrement saturé.

Les os, privés de sels calcaires, sont lavés avec soin pour leur enlever l'acide qu'ils peuvent retenir ; à cet effet, on les immerge souvent dans de l'eau de chaux ou dans une dissolution de carbonate de soude ; on les porte ensuite dans une chaudière en fonte, où on les épuise par trois ébullitions successives : on n'emploie dans ce traitement qu'une quantité d'eau assez faible pour qu'il soit inutile de faire évaporer. La liqueur est soutirée dans un cuvier ; il s'y forme un précipité abondant ; on transvase la liqueur dans des moules doublés en plomb, et l'on procède comme pour la fabrication de la colle de peau. Lorsqu'on opère avec soin, on obtient une colle qui peut être comparée à la meilleure colle de peau. Les cornillons et les os de la tête donnent 22 ou 23 pour 100 de colle ; les autres parties osseuses n'en rendent que 14 ou 15.

Dans les localités où l'on ne se procure pas facilement l'acide chlorhydrique, on procède à l'extraction de la gélatine en soumettant les os à la vapeur à haute pression dans un autoclave ou marmite de Papin ; mais on n'obtient par ce procédé que 15 pour 100 de colle d'une qualité inférieure ; à la vérité, les os, privés d'une partie de leur graisse et de leur substance gélatineuse, sont employés à la fabrication du noir animal.

Pour la préparation de la gélatine alimentaire, d'Arcet a proposé un appareil dans lequel les os sont placés dans un cylindre à mailles grillées et ne sont en contact qu'avec de la vapeur qui ne doit pas dépasser 106°. On évite ainsi la production d'ammoniaque.

Les os de bœuf sont les seuls qu'on doive employer pour la préparation de la gélatine alimentaire ; ceux de porc, de veau ou de mouton donnent un bouillon qui retient une écume noirâtre et qui présente une saveur de suif et une apparence laiteuse.

On trouve dans le commerce une colle forte, blanche, transparente, insipide, en feuilles extrêmement minces, qui porte le nom de *grenétine* et qui est fabriquée par M. Grenet, de Rouen. Ce fabricant extrait cette colle des peaux de jeunes animaux et de cartilages de veau.

Cette gélatine est préparée avec beaucoup de soin ; elle provient de matières fraîches ; aussi peut-elle être employée avec toute sécurité dans l'alimentation, pour le collage des vins, au lieu de colle de poisson.

ICHTHYOCOLLE (COLLE DE POISSON).

On donne le nom de colle de poisson à une substance gélatineuse qu'on retire de la vésicule aérienne de l'esturgeon dont on a enlevé la peau extérieure. On la livre assez souvent au commerce en plaques minces, sèches, difficiles à diviser ; on lui donne aussi la forme de *tablette* ou de *lyre*. Cette substance est soluble dans l'eau ; elle se combine avec le tannin, l'acide gallique et plusieurs oxides métalliques en formant des précipités insolubles. Les acides coagulent la colle de poisson, qui entraîne alors avec elle toutes les substances tenues en suspension dans le liquide ; aussi s'en sert-on pour la clarification des vins blancs, de la bière, etc. Pour conserver à la colle de poisson sa blancheur, on l'expose à la vapeur de l'acide sulfureux : ce procédé n'est peut-être pas sans inconvénient, car l'ichthyocolle retient assez longtemps l'odeur de soufre brûlé.

La colle de poisson est employée pour certaines impressions de tissus, pour la préparation du carmin et pour la clarification des liqueurs ; pour être propre à ces différents usages, elle doit être divisée au moyen d'une forte percussion avec un marteau ou avec un pilon dans un mortier de fer.

On la place ensuite dans un vase, on l'arrose avec de l'eau froide, qui la fait gonfler en lui faisant perdre sa cohésion. Lorsqu'elle présente un aspect gélatineux, ce qui a lieu au bout de vingt-quatre heures, on la manie avec les mains ; on continue à la mouiller avec de l'eau, du vin ou de la bière, et lorsqu'elle est presque liquide, on la passe à travers un linge avec une forte torsion ; on l'étend ensuite, suivant l'usage auquel on la destine.

CORPS DÉRIVÉS DU CYANOGÈNE.

Nous avons placé dans la chimie minérale, à côté du chlore et du brome, un corps composé, le cyanogène C^2Az, qui se comporte dans la plupart de ses réactions comme un métalloïde, mais qui cependant appartient à la chimie animale et se forme lorsqu'on calcine des substances azotées en présence des alcalis.

Pour compléter l'histoire du cyanogène, il nous reste à parler de quelques uns de ses dérivés qui n'ont pas d'analogues dans les séries des métalloïdes.

SULFOCYANURES.

On a obtenu des composés sulfurés qui correspondent aux cyanates MO,CyO, et dans lesquels l'oxigène de la base et l'oxigène de l'acide

cyanique se trouvent remplacés par des quantités équivalentes de soufre. Ces corps ont pour formule générale MS,CyS ou bien M,CyS^2. On peut les considérer comme des combinaisons de sulfure de cyanogène CyS avec les sulfures métalliques, en leur donnant, dans cette hypothèse, le nom de *sulfocyanures de sulfures métalliques ;* on peut aussi les envisager comme résultant de la combinaison des métaux avec un sulfure de cyanogène CyS^2, se comportant comme un radical composé et auquel on a donné le nom de *sulfocyanogène*. Les composés M,CyS^2 seraient alors des sulfocyanures. Ce qui du reste semble confirmer cette théorie, c'est l'existence d'un acide sulfocyanhydrique qui a pour formule H,CyS^2. On n'a pas jusqu'à présent isolé à l'état de pureté le sulfocyanogène CyS^2.

ACIDE SULFOCYANHYDRIQUE. H,CyS^2.

On obtient l'acide sulfocyanhydrique : 1° en distillant du sulfocyanure de potassium avec de l'acide phosphorique ; 2° en décomposant le sulfocyanure de plomb par l'acide sulfurique ou par l'acide sulfhydrique.

L'acide sulfocyanhydrique est incolore ; son odeur est piquante, sa réaction est fortement acide. Il paraît très vénéneux, même à petites doses. Il donne avec les sels de fer au maximum une coloration d'un rouge de sang.

SULFOCYANURE DE POTASSIUM. $KCyS^2$.

On prépare facilement le sulfocyanure de potassium, d'après M. Liebig, en faisant fondre et en calcinant un mélange de 46 parties de cyanoferrure de potassium, 17 parties de carbonate de potasse et 16 parties de soufre ; la masse est reprise ensuite par de l'alcool bouillant qui abandonne par le refroidissement une belle cristallisation de sulfocyanure de potassium.

Ce sel cristallise en prismes très allongés, incolores, anhydres et déliquescents ; il est employé pour reconnaître la présence des sels de fer au maximum. Une liqueur qui ne contient que des traces de sel de fer prend une coloration d'un rouge très intense, sous l'influence de ce réactif.

SULFOCYANOGÈNE. — CYANOXISULFIDE.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution de sulfure de potassium, il se produit un précipité d'un très beau jaune qui avait été considéré pendant longtemps comme du sulfocyanogène CyS^2. Mais MM. Parnell et Woelckel ont démontré qu'il contient de l'hydrogène et de l'oxigène. Ils le nomment *cyanoxisulfide*, et le représentent par la formule $C^8Az^4OS^6,2HS$.

Ce corps est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il se dissout dans

la potasse et forme une combinaison qui a probablement pour formule $C^8Az^4OS^6,2KS$. Lorsqu'on fait bouillir la dissolution de cyanoxisulfide dans la potasse, il se produit du sulfocyanure de potassium, du sulfure de potassium, de l'hyposulfite de potasse et un acide jaune que M. Parnell nomme *thiocyanhydrique*.

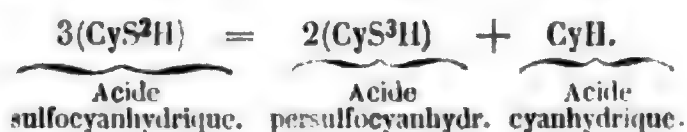
Le cyanoxisulfide, chauffé vers 200°, donne naissance à un corps que M. Liebig a nommé *mellon*.

ACIDE PERSULFOCYANHYDRIQUE. H,CyS^3.

On obtient l'acide persulfocyanhydrique en mélangeant une dissolution de sulfocyanure de potassium avec six ou huit fois son volume d'acide chlorhydrique concentré ; l'acide se précipite sous la forme d'aiguilles très fines.

Cet acide est très soluble dans l'eau bouillante, plus soluble dans l'alcool ou dans l'éther que dans l'eau. Il cristallise en belles aiguilles jaunes. Il précipite plusieurs sels métalliques, tels que ceux de plomb, de cuivre, de mercure, d'argent, pour former des persulfocyanures insolubles $MCyS^3$. Tous les persulfocyanures insolubles sont colorés en jaune.

L'acide persulfocyanhydrique provient du dédoublement de l'acide sulfocyanhydrique :



$$\underbrace{3(CyS^2H)}_{\text{Acide sulfocyanhydrique.}} = \underbrace{2(CyS^3H)}_{\text{Acide persulfocyanhydr.}} + \underbrace{CyH.}_{\text{Acide cyanhydrique.}}$$

L'action de la chaleur sur l'acide persulfocyanhydrique a été examinée par M. Woelckel.

Lorsqu'on chauffe cet acide à 140°, il se forme du soufre et un corps $C^7Az^4H^4S^6$, qui a été nommé *sulfide de mélène*. A 150°, il se produit un autre composé $C^3Az^2H^2S^2$ que l'on a nommé *sulfide de xanthène*.

Le sulfide de mélène peut se transformer en sulfide de xanthène en dégageant du sulfure de carbone :

$$C^7Az^4H^4S^6 = 2(C^3Az^2H^2S^2) + CS^2.$$

A 160°, il se forme d'autres corps solubles et insolubles dans l'eau.

On trouve dans les produits insolubles un composé jaune soluble dans les alcalis, précipitable par les acides, qui a été nommé *sulfide de phaïène* :

$$C^8Az^6H^5S^4 = C^8Az^6H^4S^3,HS.$$

Ce corps, en dissolution dans l'ammoniaque et traité par l'acétate de plomb, forme un composé qui a pour formule :

$$C^8Az^6H^4S^3,PbS.$$

A 180°, il se produit un nouveau corps insoluble dans l'ammoniaque et nommé *sulfide de xuthène*.

Lorsque la température dépasse 180°, on obtient surtout des corps solubles dans l'eau : l'un, blanc et cristallin, a pour formule $C^8Az^7H^7S^9$, et l'autre est représenté par $C^{20}Az^{18}H^{18}S^9$. Vers 200°, les produits deviennent très complexes. M. Woelckel en a retiré cependant un composé $C^6Az^5H^6S^2$, qu'il désigne par le nom de *sulfide de leucène*. Enfin, à la température de 300°, on obtient un dernier corps de composition assez simple, qui ne contient plus de soufre, que M. Woelckel a nommé *poliène*, et qui a pour formule $C^4Az^4H^4$.

Action de la chaleur sur le sulfocyanhydrate d'ammoniaque.

Les produits qui se forment dans la distillation du sulfocyanhydrate d'ammoniaque ont été étudiés par MM. Liebig et Woelckel. Lorsqu'on chauffe le sulfocyanhydrate d'ammoniaque à 170°, ce sel entre d'abord en fusion ; vers 270°, il dégage successivement de l'ammoniaque, du sulfure de carbone, du soufre, du sulfhydrate d'ammoniaque : il se forme en même temps un corps cristallin qui paraît résulter de la combinaison du sulfure de carbone avec le sulfhydrate d'ammoniaque. La masse qui reste dans la cornue, traitée par l'eau bouillante, laisse déposer successivement :

1° Un corps blanc représenté par la formule $C^{21}Az^{20}H^{20}S^2$;

2° Un second corps blanc, nommé par M. Woelckel *sulfide d'alphène*, et qui a pour formule $C^{10}Az^{10}H^{10}S^2$;

3° Un composé cristallin $C^{12}Az^{12}O^{12}S^2$, nommé *sulfide de phalène ;*

4° Un corps $C^{14}H^{14}Az^{14}S^2$, appelé *sulfide de phélène.*

On voit que les corps précédents contiennent un multiple de CAzH combiné avec du soufre ou du sulfure de carbone.

Lorsqu'on chauffe à 300° le sulfocyanhydrate d'ammoniaque, il se forme du *sulfide d'argène* $C^{16}Az^{16}H^{16}S$, et du *poliène.*

Le poliène est insoluble dans l'alcool et l'éther ; sous l'influence de la chaleur, il perd 1 équivalent d'ammoniaque et se change en un dernier produit C^4Az^3H que M. Woelckel a nommé *glaucène* :

$$\underbrace{C^4H^4Az^4}_{\text{Poliène.}} = AzH^3 + \underbrace{C^4Az^3H.}_{\text{Glaucène.}}$$

MELLON ET SES DÉRIVÉS.

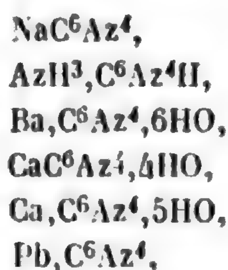
Lorsqu'on distille dans un courant de chlore le sulfocyanure de potassium, on produit, d'après M. Liebig, un composé très intéressant C^6Az^4, qui a été décrit sous le nom de *mellon*. Ce corps s'unit à l'hydrogène pour former l'acide mellonhydrique ; il se combine aux métaux et produit des mellonures.

Le mellon est un corps pulvérulent d'un jaune clair, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il est soluble à chaud dans l'acide sulfurique

concentré. Lorsqu'on le chauffe avec de l'iodure de potassium, il déplace l'iode. Le mellonure de potassium, traité par de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique, laisse déposer une masse pâteuse qui serait de l'acide hydromellonique H,C^6Az^4.

Le mellonure de potassium $K,C^6Az^4,5HO$ est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool, et cristallise facilement; il est efflorescent ; lorsqu'on le chauffe à 120°, il devient K,C^6Az^4,HO.

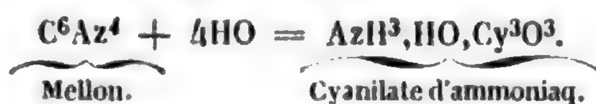
M. Liebig a décrit les mellonures suivants :



NaC^6Az^4,
AzH^3,C^6Az^4H,
$Ba,C^6Az^4,6HO$,
$CaC^6Az^4,4HO$,
$Ca,C^6Az^4,5HO$,
Pb,C^6Az^4,

ACIDE CYANILIQUE. Cy^3O^3,HO.

M. Liebig a obtenu un acide isomérique avec l'acide cyanurique, et qu'il a nommé *acide cyanilique*, en traitant le mellon par l'acide azotique ; il se fixe dans ce cas 4 équivalents d'eau :



$$\underbrace{C^6Az^4}_{\text{Mellon.}} + 4HO = \underbrace{AzH^3,HO,Cy^3O^3.}_{\text{Cyanilate d'ammoniaq.}}$$

L'acide cyanilique cristallise en octaèdres à base carrée ; il se transforme en acide cyanurique, sous l'influence de l'acide sulfurique.

MÉLAMINE. — AMMÉLINE. — AMMÉLIDE.

M. Liebig a produit plusieurs corps non sulfurés fort intéressants, en soumettant à l'action des acides ou des alcalis le composé qui se forme dans la décomposition du sulfocyanhydrate d'ammoniaque et qu'il avait désigné sous le nom de *mélam*.

Lorsqu'on traite le mélam par des alcalis ou des acides affaiblis, on obtient un corps cristallisé en lames brillantes, qui est la *mélamine* $C^6Az^6H^6$.

La mélamine cristallise en octaèdres volumineux et anhydres ; elle est peu soluble dans l'eau froide et se dissout mieux dans l'eau bouillante ; elle est insoluble dans l'alcool et l'éther, et inaltérable à l'air. Soumise à la distillation, elle donne du mellon et de l'ammoniaque. Sa dissolution est amère et n'exerce aucune action sur les réactifs colorés. Elle présente les propriétés générales des bases organiques et forme avec les différents acides des sels cristallisables.

La mélamine est accompagnée, dans la réaction précédente, d'une autre base, qui est l'*amméline* $C^6H^5Az^5O^2$.

L'amméline cristallise en aiguilles soyeuses ; elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. On l'obtient en traitant par un acide la liqueur alcaline qui a laissé précipiter la mélamine.

L'amméline se combine aux acides et forme, comme la base précédente, des sels cristallisables.

Lorsqu'on fait bouillir de la mélamide avec des acides ou des alcalis étendus, il se forme de l'ammoniaque et une nouvelle substance que M. Liebig a nommée *ammélide*, et qui a pour formule $C^{12}H^{9}Az^{9}O^{6}$.

L'ammélide est blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle se dissout dans les alcalis et dans les acides : elle se convertit alors en acide cyanique et en ammoniaque. Du reste, la mélamine et l'amméline éprouvent la même décomposition.

FLUIDES ANIMAUX ET FONCTIONS ANIMALES.

L'entretien de la vie, chez l'homme et les animaux, exige l'accomplissement d'un certain nombre de phénomènes chimiques qui se passent dans toutes les parties du corps, mais plus spécialement dans le tube intestinal, dans le poumon, dans les glandes et dans le sang.

Les aliments introduits dans les voies digestives y sont modifiés, puis portés dans le torrent circulatoire. L'air introduit dans le poumon abandonne son oxigène, qui passe dans le sang pour y brûler les principes alimentaires provenant de la digestion et les rendre aptes aux phénomènes de la nutrition de nos organes.

Comme on le voit, les fonctions de la digestion, de la respiration, de la circulation et de la nutrition se trouvent étroitement liées les unes aux autres. C'est le sang qui est leur théâtre commun. Dans ce fluide arrivent l'air et les aliments, qui sont ensuite répandus dans toute l'économie animale; et c'est également du sang que dérivent toutes les sécrétions et les excrétions. Ces considérations nous détermineront, dans l'exposé qui va suivre, à tracer d'abord les propriétés chimico-physiologiques du sang. Après cette étude préliminaire se placeront tout naturellement les phénomènes de la digestion, de la respiration et de la nutrition.

Propriétés générales du sang.

Le sang de l'homme, des mammifères et des oiseaux est un liquide alcalin, rouge brun ou rouge écarlate, un peu épais et visqueux, d'une pesanteur spécifique plus grande que celle de l'eau. Il a une saveur saline repoussante et une odeur fade particulière, caractéristique chez quelques animaux. Sa chaleur est la même que celle du corps.

Alcalinité du sang. Rouelle démontra, en 1776, que l'alcalinité du sang était due à de la soude. Cette propriété est essentielle au sang pour qu'il puisse servir à l'accomplissement des phénomènes de la vie. On n'a

jamais vu ce liquide présenter une autre réaction chez l'homme ou les animaux vivants. Chez ces derniers, on ne peut pas parvenir, à l'aide d'injections directes, à rendre le fluide sanguin acide; la vie cesse longtemps avant qu'on soit arrivé à ce résultat.

La *couleur du sang* présente quelques variations chez les animaux placés au bas de l'échelle zoologique. Il est d'un rouge pur foncé chez les reptiles et d'une couleur bleuâtre chez les poissons. Parmi les animaux sans vertèbres, les sangsues ont seules le sang rouge. Il est incolore chez certains mollusques (biphores) et légèrement nuancé et bleu lactescent dans d'autres (gastéropodes). Chez les insectes, le sang du vaisseau dorsal est transparent et offre une teinte verdâtre dans plusieurs orthoptères ; il est jaune dans le ver à soie, orangé dans la chenille du saule; il est brun foncé dans la plupart des coléoptères. Dans les échinodermes, le sang est jaunâtre ou orangé, d'après Tiedemann.

Chez l'homme et les animaux à sang chaud, on distingue, quant à la couleur, deux espèces de sangs : le *sang artériel*, d'un rouge vermeil ; 2• le *sang veineux*, d'un brun foncé. Cette coloration spéciale des deux sangs ne commence qu'après la naissance, lorsque la respiration s'effectue. Pendant la vie *intra-utérine* le sang est de la même couleur dans le système artériel et dans le système veineux, et la rougeur qu'il présente est d'une teinte intermédiaire à celle des sangs veineux et artériel chez l'adulte.

Pesanteur spécifique du sang. Le sang est plus dense et plus visqueux chez les animaux à sang chaud que chez ceux à sang froid. La densité et la viscosité du sang peuvent varier dans certaines limites par l'effet de l'alimentation, des hémorrhagies, des émissions sanguines, etc. Bien plus, les portions différentes d'une même saignée peuvent offrir des densités différentes. Ces circonstances expliquent la diversité des nombres donnés par les observateurs. Toutefois à 15° la pesanteur spécifique du fluide sanguin de l'adulte ne varie guère que de 1,050 à 1,058. Cette densité est en général plus élevée chez l'homme que chez la femme. Pendant la grossesse, elle diminue encore et n'est plus que de 1,045 à 1,046. Chez le fœtus, d'après Charles Denis, la pesanteur spécifique du sang de l'artère ombilicale est de 1,075.

Les phénomènes de la circulation sont d'autant plus faciles et plus compatibles avec l'état de santé que le sang est plus dense. Quand ce fluide perd sa viscosité et devient plus aqueux, il s'imbibe dans les tissus et ne circule que très difficilement dans les capillaires, ainsi que l'a prouvé M. Magendie.

L'*odeur du sang* serait caractéristique dans chaque espèce animale, suivant quelques observateurs, et elle serait plus marquée chez le mâle que chez la femelle. Cette odeur spéciale se développe et s'exalte en traitant le sang par l'acide sulfurique. Ce caractère, dont M. Barruel a essayé de tirer parti dans la médecine légale, est d'une valeur généralement contestée.

La *chaleur du sang* prise dans le cœur est, chez l'homme et les mammifères, environ de 38 à 40°. Chez les oiseaux, elle est plus élevée de 4 ou 5°. L'exercice, la digestion augmentent la chaleur du sang; le repos, l'abstinence la diminuent. Les expériences de J. Davy, Becquerel et Breschet, Mayer et Saissy tendraient à établir que la chaleur du sang artériel dans le cœur gauche est plus élevée de 1° et 1/8 que celle du sang veineux.

Examen microscopique du sang.

Quand on observe, sous le microscope, la circulation dans la membrane natatoire de la patte d'une grenouille, ou dans la membrane de l'œil d'une chauve-souris vivante, on constate que le sang ainsi vu en mouvement dans le corps animé est un fluide incolore dans lequel nagent des corpuscules particuliers appelés *globules du sang.*

Le liquide dans lequel ces corpuscules sont tenus en suspension pendant la vie est une dissolution d'albumine, de fibrine et de sels, nommée *liquor sanguinis.* Ces globules, invisibles à l'œil nu, à cause de leur ténuité, donnent au sang sa couleur rouge caractéristique. Indépendamment de ces corps, le fluide sanguin peut encore tenir en suspension des globules de graisse et des corpuscules de la lymphe et du chyle.

Les *globules du sang* existent dans le sang de tous les animaux vertébrés. Chez l'homme et la plupart des mammifères, ils sont circulaires, aplatis en forme de disques et renflés sur les bords. Chez les oiseaux et les reptiles, ils sont elliptiques et également aplatis. Il existe deux sortes de globules du sang. Les uns, colorés, sont beaucoup plus nombreux, demi-transparents et d'une couleur jaunâtre, quand ils sont isolés; ils offrent une couleur rougeâtre, quand il y en a plusieurs réunis ensemble; les autres sont incolores et beaucoup plus petits.

Le diamètre des globules circulaires colorés du sang varie dans les différentes espèces animales. Chez l'homme, il est de 1/120 de millimètre. Dans les animaux à globules elliptiques, il se présente également des différences relatives au volume. Chez tous les animaux, les globules du sang, quels que soient leur forme et leur volume, représentent des corpuscules lisses, flexibles et élastiques, ce qui leur permet de pouvoir circuler en glissant facilement les uns sur les autres et de se former ou de s'allonger temporairement pour traverser des capillaires plus étroits que leur diamètre ordinaire. Quand le sang circule dans les vaisseaux, les corpuscules du sang paraissent simples et homogènes, mais dès qu'ils sont sortis au dehors de la veine, on y aperçoit une tache centrale et l'on voit sur leurs deux faces un bombement qui y correspond: c'est ce qu'on appelle le *noyau* du globule sanguin.

Au point de vue de la constitution physique, le globule du sang est

composé d'une enveloppe extérieure qui renferme le noyau, et de la matière colorante.

Lorsque les globules du sang sont conservés dans le sérum ou dans un liquide albumineux, ils ne s'altèrent que très lentement ; mais si l'on ajoute de l'eau, il se produit un phénomène d'endosmose en vertu duquel l'eau, pénétrant dans l'enveloppe du globule, la distend et donne au corpuscule une forme sphérique. Dans cet état, on voit que le noyau intérieur devient de plus en plus apparent à mesure que l'enveloppe pâlit et que la matière colorante se répand dans le liquide.

ANIMAUX A GLOBULES CIRCULAIRES.

	Diamètre en fraction de millimètre.
Homme	1/120
Singes divers, chien, lapin, cochon, hérisson, cochon d'Inde, muscadin	1/150
Ane, chat, souris grise, souris blanche	1/170
Mouton, oreillard, cheval, mulet, bœuf	1/290
Chamois, cerf	1/218
Chèvre	1/288
Escargot des vignes	1/100

ANIMAUX A GLOBULES ELLIPTIQUES.

	Grand diamètre.	Petit diamètre.
Dromadaire, alpaca	1/125	1/220
Orfraie, pigeon, dinde, canard	1/75	1/100
Poulet	1/80	1/100
Paon, oie, corbeau, moineau, chardonneret	1/86	1/100
Mésange	1/100	1/150
Tortue terrestre	1/48	1/77
Vipère	1/60	1/100
Orvet	1/66	1/115
Couleuvre	1/50	1/100
Lézard gris	1/66	1/110
Salamandre	1/30	1/55
Grenouille commune	1/45	1/75
Lotte, véron, dormille	1/75	1/125

Action des réactifs sur les corpuscules rouges du sang.

L'enveloppe et le noyau du globule rouge du sang se dissolvent en entier dans les alcalis caustiques, tels que la potasse, la chaux, l'ammoniaque, la soude ; l'enveloppe seule du globule est dissoute par l'eau, par les acides phosphorique, oxalique, citrique, acétique. Ce dernier acide finit cependant par dissoudre le noyau si l'on élève la température à 30°.

Les globules ne sont pas dissous, mais au contraire crispés et racornis, par les acides sulfurique, azotique, par l'alun et le chlore. Enfin ils se conservent sans se dissoudre et sans s'altérer sensiblement dans l'eau albumineuse, l'eau sucrée et l'eau gommée, dans les acides borique, carbonique, dans l'azotate et le sulfate de potasse, dans l'azotate et le sulfate de soude, dans le chlorure de sodium, etc.

Les corpuscules *incolores* du sang chez l'homme et les mammifères sont en très petite quantité. Ce sont des globules ronds, pâles, grenus, un peu plus gros que les globules colorés. Ils ont un noyau simple ou composé qui souvent n'est visible qu'après l'action de l'eau ou de l'acide acétique. Comme pour les globules colorés du sang, l'acide acétique dissout l'enveloppe des globules incolores, après l'avoir d'abord ramollie et rendue lisse et transparente. Les noyaux sont au contraire insolubles dans l'acide acétique.

Les globules blancs ou incolores du sang diffèrent des globules colorés ordinaires : 1° parce qu'ils sont ronds et non aplatis; 2° parce qu'ils sont plus gros; 3° parce qu'ils sont finement granulés à leur surface; 4° par leur noyau, qui est simple ou composé de deux ou trois granules dont les plus gros présentent au milieu une dépression qui produit l'apparence d'une tache obscure. Il y a, du reste, beaucoup d'analogie entre les globules blancs du sang et les corpuscules bien développés de la lymphe.

Coagulation du sang.

Lorsque le sang a été extrait des vaisseaux vivants et qu'il est laissé en repos, il subit bientôt un changement en vertu duquel il se sépare en un liquide limpide jaune verdâtre et en une masse solide rougeâtre qui emprisonne les globules sanguins. Ce changement constitue le phénomène de la coagulation du sang. La partie solidifiée compose le *caillot* sanguin, et la portion restée liquide est désignée sous le nom de *sérum*.

La coagulation du sang commence à s'effectuer plus ou moins longtemps après sa sortie de la veine. C'est habituellement au bout de cinq à dix minutes que la coagulation du sang commence, et c'est au bout de huit à douze heures qu'elle est terminée. Quand on examine avec soin le phénomène de la coagulation, voici ce qu'on observe : D'abord le sang devient épais et de la consistance d'une gelée molle; puis, à la surface de ce sang, on voit suinter ordinairement par gouttelettes un liquide clair citrin, le sérum, qui est comme exprimé de la masse du caillot.

Le *sérum* est un liquide légèrement visqueux, d'une couleur jaune verdâtre ou jaune rouge, due, suivant quelques auteurs, à de petites quantités d'hématosine, de pigment biliaire tenus en dissolution. Pen-

dant la digestion, le sérum contracte une apparence laiteuse provenant des particules de graisse qui y sont apportées par le chyle. Le sérum présente une saveur salée, fade. Sa pesanteur spécifique est de 1,027 à 1,029. Il tient en dissolution de l'albumine et des sels, et il réagit constamment à la manière des alcalis sur le papier de tournesol. Lorsqu'on le chauffe jusqu'à 76°, il se coagule sans laisser dégager de gaz.

D'après Berzélius, le sérum de l'homme contiendrait :

Eau	90,59
Albumine	8,00
Extrait de viande et lactate de soude	0,40
Sel marin	0,60
Albumine modifiée, carbonates et phosphates alcalins	0,41
	100,00

D'après Marcet, on trouve dans le sérum de l'homme :

Eau	90,00
Albumine	8,60
Chlorures de potassium et de sodium	0,60
Matières muco-extractives	0,40
Carbonate de soude	0,65
Sulfate de potasse	0,35
Phosphates terreux	0,40
	100,00

D'après Lecanu, le sérum du sang de l'homme renferme :

Eau	90,60	90,10
Albumine	7,80	8,12
Matières extractives	0,38	0,46
Matières grasses	0,22	0,34
Chlorures de potassium et de sodium	0,60	0,55
Carbonate, Phosphate, Sulfate de soude	0,21	0,20
Carbonate, Phosphate de chaux et de magnésie	0,09	0,09
Perte	0,10	0,14
	100,00	100,00

Séroline. La séroline est une matière blanche et légèrement nacrée qui se précipite par le refroidissement de la décoction alcoolique du sérum desséché. Elle a été découverte par M. F. Boudet. Elle fond à 36°, ne fait point émulsion avec l'eau froide, et se transforme par la chaleur en une

huile incolore moins dense que l'eau. Elle est soluble dans l'éther, insoluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'alcool bouillant.

Le *caillot* est une masse rouge de la consistance d'une gelée ferme qui se laisse pénétrer par le doigt. Le caillot est constitué par une trame fibrineuse qui maintient dans ses réseaux les globules sanguins, et il est imbibé par une certaine quantité de sérum. Sa surface, exposée à l'air, est d'un rouge clair, tandis que son intérieur est d'un rouge tirant sur le brun. Il est plus pesant que le sérum et occupe ordinairement le fond du vase. Le caillot est habituellement contracté, parce que la fibrine, en se solidifiant, se contracte en même temps, et c'est à cette circonstance qu'est due l'expulsion et la séparation du sérum.

La fibrine et les corpuscules sanguins se trouvent distribués d'une manière inverse aux différentes hauteurs du caillot sanguin. Ainsi les parties inférieures du caillot sont très riches en globules et très pauvres en fibrine ; les parties supérieures, au contraire, sont très riches en fibrine et très pauvres en globules. Cette disposition dans ces deux éléments s'explique très bien par leur densité respective. Avant la coagulation du sang, la fibrine, à cause de sa densité moindre, tend à monter à la surface, tandis que les globules, à cause de leur pesanteur spécifique beaucoup plus grande, tendent à descendre au fond du vase. La solidification du caillot arrive et surprend la fibrine et les globules se dirigeant en sens opposé. Il peut arriver même que les corpuscules sanguins s'abaissent avant la coagulation et qu'une couche plus ou moins épaisse de fibrine se coagule à la surface sans en emprisonner aucun. Dans ce cas, qui peut dépendre de ce que la fibrine monte plus vite ou de ce que les globules descendent plus rapidement, il se forme à la surface du caillot une pellicule plus ou moins épaisse, dépourvue de globules, à laquelle on donne le nom de *couenne* du sang.

La proportion en poids du sérum et du caillot présente de nombreuses différences qui tiennent soit à des états particuliers de l'organisme, soit à ce que la fibrine se contracte plus ou moins énergiquement, et qu'elle chasse hors de ses mailles des quantités plus ou moins considérables de sérum. Toutefois Berzélius donne comme évaluation ordinaire que le sérum constitue à peu près les 3/4 du poids du sang, tandis que le caillot, encore humide et non exprimé, formerait 1/4 de ce poids.

La quantité du caillot varie, en général, de 68,349 à 148,450 : elle est en moyenne 108,399. Elle varie chez les hommes de 115,850 à 148,450; chez les femmes, de 68,349 à 127,990. Le sang des hommes contient donc environ 32,980 plus de principes constituants du caillot que celui des femmes. Mais la quantité du caillot ne paraît pas augmenter proportionnellement à l'âge, du moins de vingt à soixante ans. Elle est plus considérable, au contraire, chez les tempéraments sanguins que chez les lymphatiques. La proportion du caillot dans 1000 parties de sang a pu varier de

121,720 à 129,563 chez quatre femmes sanguines, et de 92,670 à 129,990 chez cinq femmes lymphatiques; ce qui donne pour moyenne, chez les premières, 126,174; chez les autres, 117,300 : différence, 8,874. Chez les hommes, la proportion du caillot dans 1000 parties de sang varie de 121,540 à 148,450 chez cinq hommes sanguins, 115,850 à 117,484 chez deux hommes lymphatiques.

Le sang de tous les animaux ne se coagule pas également bien : il est établi que de tous les sangs celui des oiseaux se coagule avec le plus de rapidité, tandis que celui des poissons et des reptiles se coagule avec une très grande lenteur. Il en serait de même du sang des animaux hibernants pendant leur sommeil Chez les animaux invertébrés, la coagulation est très imparfaite et niée même par quelques auteurs.

Circonstances qui influent sur la coagulation du sang. La cause qui détermine le sang à se coaguler est inconnue. Cette coagulation a lieu dans un vase exposé à l'air ou placé dans le vide sous la machine pneumatique. Elle s'effectue également dans l'oxigène, l'acide carbonique et l'hydrogène. Cependant nous devons mentionner un certain nombre de causes dont les unes retardent et les autres accélèrent la coagulation du sang.

Suivant les observations de Hewson, Schultz et Hambruger, la coagulation de la fibrine est empêchée par le sulfate de soude, le chlorure de sodium, l'azotate de potasse, le chlorure de potassium, l'acétate de potasse, le borax, pourvu que l'on ajoute ces substances dans la proportion de 30 grammes pour 180 grammes de sang. D'après Hamburger, les carbonates et les acétates empêcheraient la coagulation, quel que soit leur degré de concentration, tandis que les sulfates en solution concentrée retarderaient la coagulation et la favoriseraient à l'état de solution diluée. La même chose paraîtrait avoir lieu pour les tartrates et les borates. M. Magendie a reconnu que les acides minéraux dilués empêchent la coagulation du sang en même temps qu'ils l'épaississent et lui donnent une apparence huileuse. Ces résultats ont été confirmés par Simon. Les azotates de strychnine, de morphine et la nicotine empêchent également la coagulation du sang, d'après M. Magendie. Hunter avait vu le même effet produit par une solution d'opium.

La température exerce une influence non douteuse sur la coagulation du sang. Le froid la retarde et l'arrête dans certains cas. C'est ainsi que du sang venant d'être extrait de la veine et exposé à un grand froid, gèle sans se coaguler, puis redevient liquide à la chaleur et se coagule alors, comme le ferait du sang frais. La chaleur est donc nécessaire pour opérer la coagulation. Suivant Hewson, une température de 38 à 40°, égale à celle du corps vivant, est celle qui est la plus favorable.

La coagulation du sang est encore retardée par son contact avec les membranes ou parties animales, et c'est par cette cause qu'on explique

que le sang infiltré dans le tissu cellulaire reste fluide très longtemps, et quelquefois plusieurs semaines avant de se coaguler.

La coagulation du sang est accélérée par la température. Elle le serait également sous l'influence d'un courant galvanique. Par un air sec, la coagulation est plus rapide que par un temps humide, sans doute parce que l'évaporation de l'eau du sang le rend plus coagulable. C'est par la même cause qu'il faut expliquer l'assertion de Scudamore, qui dit que la coagulation est plus rapide dans le vide de la machine pneumatique. Suivant M. Magendie et Hamburger, une dissolution de gomme, de sucre ou d'amidon accélère la coagulation. Les décoctions de digitale, de tabac, l'éther et l'alcool produiraient le même résultat.

COMPOSITION CHIMIQUE DU SANG.

Les notions physiologiques les plus simples doivent faire supposer que le sang n'est point un liquide chimiquement identique dans toutes les parties du corps. Toutefois, comme on va le voir, cette remarque est relative seulement au sang veineux et elle ne saurait être appliquée au sang artériel. En effet, le sang artériel qui sort des poumons passe dans le cœur gauche et circule dans le système aortique pour aller se rendre à tous les tissus et à tous les organes du corps. Dans ce trajet, il n'est soumis à aucune cause capable de changer sa composition; c'est seulement en traversant les tissus capillaires de chaque organe qu'il se modifie et devient veineux, comme on le dit. Or il est évident que cette dénomination ne saurait exprimer un changement chimique qui serait partout le même, et il est clair que le sang veineux qui a traversé le rein après avoir fourni les matériaux de l'urine doit différer du sang veineux qui a traversé le pancréas après avoir fourni les éléments du suc pancréatique, etc. Cette diversité de composition des sangs veineux est une chose aujourd'hui parfaitement prouvée par les analyses. Cependant, comme pour étudier le sang de l'homme il faut toujours se reporter à l'examen chimique du sang extrait des veines du bras, nous donnerons d'abord la composition du sang veineux de l'homme, et plus tard nous exposerons les résultats qu'on a obtenus en analysant comparativement les différents sangs veineux chez les animaux.

Voici, d'après M. Dumas, la composition du sang veineux de l'homme en santé :

Sérum	870
Caillot	130
	1000

Caillot.	Fibrine		3	130
	Globules	Hématosine	2	
		Matières albumineuses	125	
Sérum.	Eau			790
	Albumine			70
	Oxigène			10
	Azote			
	Acide carbonique			
	Matières extractives			
	Graisse phosphorée			
	Cholestérine			
	Séroline			
	Acide oléique			
	— margarique			
	Chlorure de sodium			
	— de potassium			
	— d'ammonium			
	Carbonate de soude			
	— de chaux			
	— de magnésie			
	Phosphate de chaux			
	— de soude			
	— de magnésie			
	Sulfate de potasse			
	Lactate de soude			
	Sels à acides gras fixes			
	Sels à acides gras volatils			
	Matière colorante jaune			
				1000

Le sang de l'homme et celui de la femme, dans l'état de santé et dans l'âge moyen de la vie, offriraient les différences suivantes, d'après MM. Becquerel et Rodier.

La densité du sang défibriné est :

Chez la femme	1057
Chez l'homme	1060

La densité du sérum est :

Chez la femme	1027
Chez l'homme	1028

COMPOSITION MOYENNE DES DEUX SANGS.

	Hommes.	Femmes.
Eau	780,0	791,00
Globules	140,0	127,00
Albumine	69,0	70,00
Fibrine	2,2	2,20
Matières extractives et sels	6,8	7,40
Séroline	0,02	0,02
Matière grasse phosphorée	0,49	0,46
Cholestérine	0,09	0,07
Savon	1,00	1,05
Sang	1000,00	1000,00
Chlorure de sodium	3,10	3,90
Sels solubles	2,50	2,90
Phosphates	0,330	0,354
Fer	0,565	0,541
Sels pour 1000 de sang	6,495	7,695

La composition du sang offre également quelques différences dans les âges extrêmes de la vie.

Chez le fœtus, d'après M. Denis, le sang aurait la même composition que le sang placentaire fourni par le cordon. Or voici la composition du sang placentaire :

Eau	70,15
Fibrine	0,20
Albumine	5,00
Globules	22,40
Sels, matières extractives, etc.	2,25
	100,00

Suivant le même observateur, chez l'enfant nouveau-né, depuis deux semaines jusqu'à cinq mois, la proportion d'eau augmente et la proportion de globules diminue. De cinq mois à quarante ans, la proportion d'eau diminue et la proportion des globules augmente. De quarante à soixante-dix ans, la proportion d'eau augmente de nouveau et les globules diminuent.

L'albumine ne varie pas sensiblement dans le sang considéré dans l'enfance, l'âge mûr ou la jeunesse.

Le sang présente encore quelques différences, suivant la constitution et le tempérament individuels.

Chez les individus d'un tempérament sanguin, forts et robustes, le sang renferme une proportion plus grande de globules. Chez les individus

d'un tempérament lymphatique, le sang est plus pauvre en matériaux solides et spécialement en globules.

Méthodes d'analyse du sang.

Indépendamment d'une certaine quantité des trois gaz de l'air, savoir: l'oxigène, l'azote et l'acide carbonique, le sang contient encore, ainsi que nous l'avons vu, un grand nombre de principes chimiques, qui sont:

1° L'eau;

2° Les globules composés d'hématosine et de fer;

3° La fibrine;

4° L'albumine;

5° Des matières extractives de nature mal déterminée;

6° Des matières grasses qui sont: la *séroline*, la *cholestérine*, les acides oléique et margarique, combinés à la soude ou à l'état de savon;

7° De la soude libre;

8° Des sels solubles, tels que: *chlorure de sodium* en grande quantité, *phosphates*, *sulfates* et *carbonates de soude*, *de potasse*, etc.; de plus, quelques sels insolubles, tels que *phosphates de chaux et de magnésie* et peut-être des traces de *silice*.

Il s'agit donc de déterminer qualitativement et quantitativement ces différentes substances qui constituent le liquide sanguin. Nous devons dire que la science est loin encore d'offrir une précision suffisante en ce qui regarde surtout l'analyse quantitative du sang. Nous donnerons néanmoins le procédé le plus employé.

Le sang, comme nous l'avons vu, se coagule spontanément par l'exposition à l'air et se sépare en deux parties: le caillot et le sérum.

Le sérum contient l'albumine du sang et les matières solubles.

Le caillot contient la portion insoluble du sang: la fibrine et les globules qui retiennent un peu de sérum.

Pour obtenir la fibrine, on bat le sang, soit avec un balai, soit avec la main: on la jette sur une toile serrée, on la lave jusqu'à ce qu'elle soit parfaitement blanche; on la dessèche à l'étuve et ensuite au bain-marie jusqu'à ce que son poids ne varie plus.

Si l'on prend ensuite le sang frais et privé de fibrine, si on le délaie avec trois ou quatre fois son volume d'une solution saturée de sulfate de soude, et si l'on filtre, les globules restent sur le filtre, et on les lave rapidement avec une solution de sulfate de soude, en faisant passer à travers le liquide qui est sur le filtre un courant d'air constant et rapide: si l'on cessait de faire passer un courant d'air, les globules s'altéreraient et passeraient au travers du filtre.

Les globules ainsi lavés, séchés dans le vide sur l'acide sulfurique, sont repris par l'éther et l'alcool bouillants, puis par l'eau, dans laquelle ils sont devenus insolubles et qui en sépare le sulfate de soude.

M. Dumas a analysé les globules du sang et a trouvé pour leur composition en centièmes:

	Globules du sang de femme.	de chien.		de lapin.
Carbone	55,1	55,1	55,4	54,1
Hydrogène	7,1	7,2	7,1	7,1
Azote	17,2	17,3	17,3	17,5
Oxigène, etc.	20,6	20,4	20,2	21,3

L'eau du sang se détermine par l'évaporation d'une certaine quantité de sang. La quantité de sérum s'obtient en le séparant avec soin et le desséchant. Les matières minérales qui restent après l'incinération sont déterminées ensuite par les procédés ordinaires.

M. Scharlau a desséché le sang et l'a analysé par l'oxide de cuivre en tenant compte des cendres; il a trouvé :

	Sang d'homme.	d'anguille.	de grenouille.	de tortue.
Carbone	52,7	52,34	52,89	53,06
Hydrogène	7,5	5,50	7,53	7,56
Azote	18,6	18,71	18,58	18,35
Oxigène	21,2	21,00	21,02	21,06

COMPOSITION DU SANG EXAMINÉ DANS LES DIFFÉRENTS VAISSEAUX PENDANT L'ÉTAT DE SANTÉ.

Analyse comparative du sang artériel et du sang veineux sur le cheval, le bœuf, la brebis, le chien.

Sang du cheval. — Analyse de Simon.	Sang artériel pris dans la carotide. Sur 1000 parties.	Sang veineux pris dans la jugulaire. Sur 1000 parties.
Eau	760,084	757,351
Résidus solides	239,952	242.649
Fibrine	11,200	11,350
Graisse	1,856	2,290
Albumine	78,880	85,875
Globuline	136,148	123,698
Hématosine	4,872	5,176
Matières extractives et sels	6,960	9,178

Sang de bœuf. — Analyse d'Héring.	Sur 1000 parties. — Sang artériel.	Sur 1000 parties. — Sang veineux.
Eau	798,9	794,9
Fibrine	7,6	6,6
Albumine	26,1	25,8
Hémato-globuline	164,7	170,4
Matières extractives et sels	2,7	2,3

Sang de la brebis. — Analyse d'Héring.	Sur 1000 parties. — Sang artériel.	Sur 1000 parties. — Sang veineux.
Eau	850,2	841,2
Fibrine	6,1	5,3
Albumine.	33,6	26,4
Hémato-globuline	106,1	124,4
Matières extractives et sels.	4,0	2,7

Sang du chien. — Analyse de Denis.	Sur 1000 parties. — Sang artériel.	Sur 1000 parties. — Sang veineux.
Eau.	830,0	830,0
Fibrine	2,5	2,4
Albumine	57,0	58,6
Hémato-globuline	99,0	97,0
Matières extractives et sels .	11,0	12,0

De ces analyses, il résulte que le sang veineux donnerait toujours, chez le cheval, le bœuf et la brebis, une plus forte proportion de résidu solide que le sang artériel. Quant à la fibrine, elle s'est montrée plus abondante dans le sang artériel chez le bœuf et chez la brebis, tandis que l'inverse a été observé sur le cheval. La même remarque doit être faite à l'égard de l'albumine.

Chez le chien, le sang veineux et le sang artériel renfermeraient tous deux la même quantité de corps solides. Néanmoins, MM. Denis et Simon s'accordent pour reconnaître que la quantité d'albumine, de matière extractive et de sel est chez le chien, comme chez les autres animaux, plus faible dans le sang artériel que dans le sang veineux.

Analyse du sang de la veine porte. — Sa composition comparée à celle du sang artériel.

Sang du cheval. — Analyse de Simon.	Sang artériel. — Sur 1000 parties.	Sang de la veine porte. — Sur 1000 parties.
Eau.	760,084	724,972
Résidus solides	239,952	257,028
Fibrine	11,200	8,370
Graisse	1,856	3,186
Albumine	78,880	92,400
Hématosine.	4,827	6,600
Matières extractives et sels.	6,960	11,880

Analyse du sang des veines hépatiques. — Sa composition comparée à celle du sang de la veine porte.

Sang du cheval. — Analyse de Simon.	Sang de la veine porte. — Sur 1000 parties.	Sang des veines hépatiques. — Sur 1000 parties.
Eau.	815,000	814,000
Résidus solides	195,000	186,000
Fibrine	2,285	2,630

Graisse	1,845	1,408
Albumine	92,250	303,293
Globuline	72,690	57,134
Hématosine	3,900	3,000
Matières extractives et sels.	11,623	12,312

Nous ne faisons que signaler ces essais d'analyses différentielles des sangs entre eux, sans insister sur les résultats obtenus. En effet, laissant même de côté les difficultés que peut présenter l'analyse quantitative des matériaux du sang, nous sommes convaincus que les résultats obtenus doivent recevoir des modifications nombreuses, suivant les états physiologiques divers que peuvent offrir les animaux. De plus, pour recueillir le sang de la veine porte et des veines hépatiques, il faut suivre un procédé tout différent de celui qui a été mis en usage par Simon, parce que, ainsi que l'a démontré M. Bernard, les conditions de la circulation hépatique et intestinale se trouvent instantanément modifiées quand on ouvre largement l'abdomen des animaux.

DES MODIFICATIONS QUE LE SANG PEUT PRÉSENTER DANS LES MALADIES.

Cette question est sans doute d'une haute importance pour la médecine. Mais il faut le dire, elle est entourée de difficultés innombrables. Toutefois des résultats intéressants ont déjà été obtenus.

En comparant les analyses du sang de l'homme à l'état normal et à divers états pathologiques, on remarque des différences pouvant porter sur plusieurs éléments du sang. Cependant les variations notables et réellement appréciables se sont surtout fait remarquer relativement à la proportion des *globules* et de la *fibrine*.

La *fibrine* présente tantôt une augmentation, tantôt une diminution, selon les états pathologiques. Dans les inflammations ou phlegmasies, ainsi que cela a été très bien établi par MM. Andral et Gavarret, la quantité de fibrine augmente d'une manière constante et très notable. Ce résultat a été pleinement confirmé par les analyses de MM. Becquerel et Rodier. Toutefois il serait aussi nécessaire dans ces appréciations, comme l'a dit M. Magendie, de faire intervenir les conditions de qualité de la fibrine. En effet, en soustrayant la fibrine à des chiens, ou, ce qui revient au même, en leur faisant subir des saignées souvent répétées, on voit la fibrine augmenter de quantité dans leur sang. Mais cette fibrine n'offre pas les mêmes propriétés qu'à l'état normal. Elle est molle, peu élastique, semblable à du papier mâché; on sait que dans cet état la fibrine se dissout dans l'eau tiède en vingt-quatre à trente-six heures, et que cette dissolution offre alors les caractères chimiques d'une dissolution albumineuse. Ce sont ces observa-

tions qui ont conduit à donner à cette modification de la fibrine le nom de *pseudo-fibrine* (MM. Magendie et Fremy).

Dans certaines maladies graves, telles que la fièvre typhoïde, le scorbut, etc., la fibrine diminue dans le sang; d'après MM. Becquerel et Rodier, la même chose arriverait dans les fièvres intermittentes.

L'*albumine* du sang diminue considérablement dans la maladie de Bright et dans certaines maladies du cœur compliquées d'hydropisie.

Les *globules* diminuent dans la chlorose, dans les pertes de sang, dans la diète. Dans la pléthore, le rapport de cet élément du sang ne serait pas modifié, suivant MM. Becquerel et Rodier.

Indépendamment des modifications pathologiques que nous venons de signaler dans le sang, il peut arriver que ce fluide contienne des produits accidentels qui, à l'état normal, sont éliminés par un organe excréteur. C'est ainsi que dans les rétentions d'urine, dans l'absence de l'excrétion urinaire, comme dans certains cas de choléra, on a trouvé de l'urée dans le sang (Marchand). Dans l'ictère, avec rétention de bile et décoloration des évacuations, on trouve dans le sang une proportion considérable de cholestérine (Becquerel et Rodier).

Nous ne parlerons pas des substances toxiques ou médicamenteuses qui peuvent se rencontrer accidentellement dans le sang.

Composition du sang dans les maladies, d'après MM. Becquerel et Rodier.

		MATÉRIAUX ORGANIQUES DE 1000 PARTIES DE SANG.												COMPOSITION DES CENDRES de 1000 parties de sang.			
		Densité du sang défibriné.	Densité du sérum.	Eau.	Globules.	Albumine.	Fibrine.	Matières extractives et sels.	Matières grasses.	Séroline.	Matière phosphorée.	Cholestérine.	Savon.	Chlorure de sodium.	Sels solubles.	Phosphates.	Fer.
Pléthore	hommes.	1059	1029	780,4	138	72,3	2,4	6,3	1.55	variable	0,483	0,088	1,014	3.7	2.9	0.341	0,547
	femmes.	1058,3	1028.8	784.0	131,5	75,1	2,1	5,8	2,150		0,673	0,114	0,138	3.5	2,8	0,334	0,544
Phlegmasies	hommes.	1056,3	1027	791,5	128	66	5,8	7	1,725	0,020	0.602	0.156	0,984	3,1	2,4	0.448	0,490
	femmes.	1054,5	1026.8	801	118,6	65,5	5,7	7,2	1,669	0,024	0,601	0.130	0,914	3,0	2,7	0,344	0,480
Fièvre typhoïde		1054,4	1025,4	797	127,4	64,8	2.8	6,3	1,773	variable	0.471	0,089	1,093	2,9	2,5	0.497	0,555
Fièvre éphémère		1056.8	1025,5	781,7	142,4	65,7	2,8	5,8	1,770	variable	0,565	0,142	1,005	2,7	2,8	0,321	0,569
Pleurésie		1055	1026	798,6	120.4	65,4	6,1	7,6	1,905	variable	0,703	0,182	1.020	3,0	2,0	0,478	0,461
Pneumonie		1052,6	1025	801	122,5	61,1	7,4	6,4	1,687	variable	0,504	0,101	1,062	2,8	2,7	0,308	0,493
Bronchite aiguë	hommes.	1056,7	1027,1	793,7	129.2	64,9	4,8	5,8	1,621	variable	0,479	0.169	0,952	3.2	2,9	0,346	0,513
	femmes.	1056,6	1027,7	803.4	115,3	68.8	3,5	7.3	1.751		0,600	0,072	1,[illegible]59	3,3	2,8	0,309	0,479
Rhumatismes aigus		1055,5	1025,8	789.9	118,7	66,9	5,8	8,1	1.647	variable	0,479	0,147	1,000	3,5	2,5	0,445	0,452
Chlorose		104[illegible]8	1028.1	828,2	86	72,1	3 4	8,8	1.503	variable	0,541	0,054	0.888	3.1	2,3	0 441	0,319
Tubercules pulmonaires	hommes.	1056.7	1028	794,8	125	66.2	4,8	7,7	1,554	variable	0,591	0,034	0,809	3,3	2,7	0,493	0,489
	femmes.	1055,4	1028.2	796,8	119,4	70.5	4	7.6	1,729		0,601	0,082	1,011	3,1	2.5	0,302	0 484
Syphilis constitutionnelle		1060,1	1028,5	777	138,1	71,8	2,23	9,3	1,820	0,027	0,640	0,115	0,972	3,4	2,7	0,282	0,566

Maladies dans lesquelles la fibrine augmente (Andral et Gavarret).

MALADIES.	Malades.	Saignées.	Fibrine.	Globules.	Matériaux solides du sérum.	Eau.	SÉRUM. Matériaux organiques.	SÉRUM. Matériaux inorganiques.	SÉRUM. Nombre des saignées dans lesquelles on a dosé ces matériaux.
Rhumatisme articulaire aigu. .	14	43	6,8	101,6	86,1	805,5	79,3	6,8	22
Rhumatisme articulaire subaigu et chronique	10	10	3,8	108,2	95,3	792.7	89,0	6,3	7
Pneumonie.	21	58	7,8	115,0	81.5	797,7	75,0	6.5	42
Bronchite capillaire aiguë. . .	6	9	6,6	125.9	76.6	792,9	69,7	6,9	3
Bronchite chronique avec emphysème pulmonaire. . . .	4	5	3,0	121,2	83,0	792,8	76.3	6,7	3
Pleurésie	12	15	4,8	110,5	86.3	798.4	78,9	7.4	11
Péritonite aiguë.	4	8	5,0	99,0	85.2	810,8	77.7	7.5	7
Amygdalite.	4	6	5,5	105,3	91,9	797,3	85,1	6.8	5
Érysipèle	5	8	5.9	99.2	8,2	806,7	81,6	6,6	8
Tubercules pulmonaires. . . .	21	22	4.4	100.5	85,4	809,7	79,0	6 4	11
Phlegmasies diverses.	»	»	5,4	111,4	97,4	785,8	»	»	»

Différence du sang chez les animaux (Prévost et Dumas).

	100 PARTIES DE SANG. Globules.	100 PARTIES DE SANG. Albumine.	100 PARTIES DE SANG. Eau.	100 PARTIES DE SÉRUM. Albumine.	100 PARTIES DE SÉRUM. Eau.
Homme.	12,92	8.69	78,39	10,0	90.0
Simia callitriche . . .	14,61	7,79	77.60	9,2	90.8
Chien	12.38	6,55	81,07	7.4	92.6
Chat.	12,04	8,43	79.53	9,6	90,4
Cheval.	9,20	8,97	81,83	9.9	90,1
Veau.	9,12	8.28	82.6	9.9	90,1
Brebis	9,35	7,72	82.93	8,5	91.5
Chèvre.	10,20	8,34	81,46	9.3	90,7
Lapin	9.38	6,83	83.79	10,9	89,1
Cabiai	12,80	8,72	78,48	10.0	90,0
Corbeau.	14,66	5,64	79.70	6,6	93.4
Héron	13,26	5.92	80,82	6,8	92,2
Canard.	15,01	8,47	76.52	9,9	90,1
Poule	15.71	6.30	77.99	7,5	92 5
Pigeon.	15,57	4,69	79,74	5,5	94.5
Truite	6,38	7.25	86,37	7,7	92.3
Lotte.	4,81	6,57	88,62	6.9	93.1
Anguille.	6,00	9,40	84,60	10,0	90,0
Tortue de mer. . . .	15,06	8.06	76,88	9,6	90,4
Grenouille.	6,90	4,64	88,46	5,0	95,0

Composition chimique du sang chez les animaux domestiques, par Nasse.

	HOMME.	CHIEN.	CHAT.	CHEVAL.	BŒUF.	VEAU	CHÈVRE	BREBIS.	LAP. N.	COCHON	OIE.	POULE.
Eau	798,402	790,50	810.02	804.75	799,590	826,44	839.44	827,765	817.30	768,945	814,884	793 42
Globules	116,529	123,85	113,392	117,13	121,865	102,803	85,998	92,425 }	170,72	{ 145,532	121,450	144,57
Albumine	74,194	65,19	64,46	67,58	66,901	56,414	62,705	62,705 }		{ 72,875	50,976	48,52
Fibrine	2.233	1,93	2,418	2,41	3,620	5,757	3,920	2.970	3,80	3,950	3,360	4,67
Graisse	1,970	2,25	2,7	1,31	2,045	1,610	0,91	1,161	1,90	1,950	2,560	2,63
Phosphate alcalin	0,823	0,730	0,607	0,844	0,468	0,957	0,402	0,395	0,637	1,362	1,135	0,945
Sulfate de soude	0,202	0,197	0,201	0,213	0,181	0,269	0.265	0,348	0,202	0,089	0,090	0,100
Carbonate alcalin	0,956	0,789	0.919	1,104	1,071	1,263	1.202	1,498	0,970	1,198	0,824	0,350
Chlorure de sodium	4,690	4,490	5,274	4,659	4,321	4,864	5,186	4.895	4,092	4,287	4.246	5,392
Oxide de fer	0,834	0,714	0,516	0,786	0,731	0,631	0,641	0,589	»	0,782	0,812	0,743
Chaux	0,183	0,07	0,136	0,107	0,098	0,130	0,110	0,107	»	0,085	0,120	0,174
Acide phosphorique	0,201	0,208	0,263	0,123	0,123	0,109	0,129	0,113	»	0,206	0,119	6,935
Acide sulfurique	0,052	0,013	0,022	0,026	0,018	0,018	0,023	0,044	»	0,041	0,039	0,010
Magnésie	0,015	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,018	»
Silice	0,043	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,056	»

MATIÈRE COLORANTE DU SANG.

La matière colorante du sang a reçu le nom d'*hématosine*. Sa dissolution, mêlée à des corps albumineux auxquels elle est associée, prend par son agitation avec l'oxigène une teinte rouge qui se rapproche de celle du sang artériel, mais qui se modifie rapidement. On peut l'évaporer au-dessous de 50° sans qu'elle se modifie ; elle laisse alors pour résidu une masse noire, susceptible de se pulvériser et qui peut être maintenue pendant plusieurs heures à 100° sans perdre sa solubilité dans l'eau. Sa dissolution, portée à la température de 75°, se coagule à la manière du sérum : si elle est très concentrée, le liquide coloré qui surnage le coagulum, séparé de ce dernier, se coagule à son tour.

Le chlore décolore la dissolution de cette matière colorante ; l'alcool la coagule comme la chaleur ; les acides agissent de la même manière ; les alcalis et les acides se combinent avec elle.

Pour obtenir l'hématosine, on prend du sang parfaitement défibriné par le battage, et l'on y ajoute peu à peu de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'il se prenne en une bouillie épaisse, brunâtre. Cette masse est délayée dans un peu d'alcool et jetée sur une toile pour la laisser égoutter ; ensuite on la soumet à la presse. Le gâteau brun qu'on obtient est repris par de l'alcool acidulé par l'acide sulfurique. On continue ce traitement tant que les liqueurs se colorent. L'alcool dissout la matière colorante, et laisse un résidu presque incolore. Les teintures alcooliques filtrées sont sursaturées par de l'ammoniaque, filtrées, puis évaporées à siccité. Le résidu desséché se compose d'hématosine, de sels, de matières grasses et d'un peu de matière extractive dont on le débarrasse en le pulvérisant, et en le traitant successivement par de l'éther, de l'alcool et de l'eau. Le résidu constitue déjà la matière colorante presque pure ; on le reprend par de l'alcool ammoniacal, on filtre et l'on évapore a siccité. On lave ce résidu à l'eau pure, et on le dessèche à une température peu élevée.

Obtenue de cette manière, l'hématosine est un corps solide, brunâtre, sans saveur et sans odeur. Sa dissolution dans l'alcool ammoniacal, évaporée au bain-marie, donne une masse d'un rouge noirâtre ayant l'aspect métallique.

L'hématosine est insoluble, soit à chaud, soit à froid, dans l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles grasses ou volatiles ; cependant elle se dissout à chaud dans l'huile de térébenthine et l'huile d'olive.

L'eau, l'alcool contenant une très petite quantité d'ammoniaque, de potasse ou de soude caustique, donnent avec l'hématosine des dissolutions d'un rouge de sang ; un excès d'alcali modifie à chaud l'hématosine ; l'alcool faible, chargé de sulfate de soude, dissout la matière colorante du sang. L'acide azotique détruit l'hématosine à chaud ; elle est décolorée par le chlore et donne par la distillation sèche les mêmes pro-

duits que les matières azotées. Quand elle est parfaitement pure, elle ne laisse d'autres cendres que le peroxide de fer :

	Oxide de fer en centièmes.	Fer en centièmes.	Noms des observateurs.
Sang humain	10,00	6,93	Lecanu.
Sang de bœuf.	12,85	8,90	Lecanu.
	11,50	7,97	F. Simon.
Sang artériel de bœuf. . . .	9,60	6,66	Mulder.
Sang veineux de bœuf. . . .	9,62	6,75	Mulder.
Sang de mouton	9,30	6,45	Mulder.
Sang de poule	8,34	5,78	Lecanu.

M. F. Simon a retiré du sang une matière colorante qu'il a appelée *hémaphœine*, et qui est soluble dans l'eau et dans l'éther.

M. Sanson en a retiré une matière colorante bleue, l'*hémacyanine*, insoluble dans l'alcool, l'éther et l'eau froide, soluble dans l'alcool bouillant.

DIGESTION.

La digestion est une fonction qui a pour but de faire subir aux aliments une certaine série de modifications qui les rendent aptes à passer dans le sang et à servir aux phénomènes de la nutrition.

Les changements que les aliments éprouvent dans le tube alimentaire sous l'influence des sucs intestinaux constituent les phénomènes *digestifs* proprement dits, tandis que les modifications qui leur arrivent ensuite dans le sang, au contact de l'oxigène puisé dans le poumon, constituent les phénomènes de l'*assimilation*. Nous examinerons successivement ces deux périodes de la fonction nutritive.

1° *Aliments.* Toutes les substances qui peuvent servir d'aliments sont en général d'origine animale ou végétale. Elles ne possèdent pas ordinairement des caractères chimiques saillants et elles se distinguent par leur neutralité.

Malgré la diversité de leur origine et de leur forme physique, toutes les substances alimentaires peuvent être, au point de vue chimique et physiologique, rangées en deux classes, suivant qu'elles contiennent ou non de l'azote.

ALIMENTS SIMPLES AZOTÉS.

D'origine animale.	D'origine végétale.
Albumine	Albumine végétale.
Fibrine	Fibrine végétale (gluten).
Hématosine	Émulsine, etc.
Caséine	Caséine végétale (légumine).
Osmazôme.	Fungine, gliadine, mucine.
Gélatine.	Gélatine végétale (pectine).

ALIMENTS SIMPLES NON AZOTÉS.

D'origine animale.	D'origine végétale.
Sucre de lait.	Amidon.
Acide lactique	Dextrine.
Graisses et huiles	Sucres.
	Gommes.
	Sucs acides.
	Huiles grasses.

Fluides digestifs. C'est en définitive sur les principes alimentaires ci-dessus mentionnés que les liquides intestinaux doivent agir successivement. Quand on observe les instincts variés des animaux qui les portent à se nourrir tantôt de substances végétales, tantôt de substances animales, et quand on examine les dispositions particulières qui affectent leur tube intestinal, on pourrait croire qu'il existe chez eux des différences profondes dans les phénomènes digestifs. Cependant ces différences ne sont qu'apparentes et tout à fait secondaires; car chez l'homme et chez les animaux, on rencontre toujours un certain nombre de liquides sécrétés qui agissent chimiquement de la même manière sur les substances alimentaires simples.

Ces fluides intestinaux sont :

1° La salive ;
2° Le suc gastrique ;
3° La bile ;
4° Le suc pancréatique ;
5° Le suc intestinal.

SALIVE.

La salive est un fluide qui est versé à peu près continuellement dans la bouche, mais en plus grande abondance au moment de la mastication et de la déglutition des aliments. Chez l'homme, elle est fournie par six glandes qui sont : les deux parotides, les deux sous-maxillaires et les deux sublinguales ; il faut y joindre encore les glandules labiales et massétérines.

Le fluide salivaire, tel qu'il est rejeté par la bouche, est composé par un mélange de salive et de mucus. Cette salive *mixte* constitue un liquide filant, spumeux, opalin, qui, par le repos dans un verre, se sépare en deux parties : l'une supérieure, claire et liquide ; l'autre inférieure, troublée par des parcelles de mucus et des débris d'épithélium. Par la filtration, on enlève les parties tenues en suspension, et alors la salive est claire comme de l'eau et présente souvent une légère teinte bleuâtre. Son apparence est un peu visqueuse et filtrante, et sa pesanteur spécifique

varie de 1,004 à 1,008. Par l'ébullition, la salive filtrée se couvre d'abord d'écume en même temps qu'elle se trouble faiblement. Par le repos, il s'y forme un dépôt floconneux, le liquide devient très clair, un peu jaunâtre et cesse d'être filant entre les doigts.

Lorsque la salive coule abondamment dans la bouche, elle offre constamment une réaction alcaline. Si parfois on trouve la muqueuse buccale acide, il ne faut pas l'attribuer à une sécrétion salivaire acide, mais tout simplement à une altération spéciale du mucus buccal au contact de l'air.

La salive est miscible incomplétement à l'eau. Les acides y produisent un léger précipité, tandis que les alcalis n'y déterminent aucun trouble appréciable. Les azotates d'argent, de plomb et de mercure, le deutochlorure de mercure et l'acétate de plomb y forment des précipités abondants. L'alcool et la teinture de noix de galle déterminent des précipités moins considérables. Quand on abandonne la salive à l'air libre, elle se trouble, dépose des flocons et subit bientôt la putréfaction. A ce moment, elle répand une odeur d'abord ammoniacale, qui bientôt contracte une fétidité très grande et tout à fait spéciale.

COMPOSITION DE LA SALIVE HUMAINE A L'ÉTAT DE SANTÉ.

1° Analyse de Berzélius.

Eau	992,9
Ptyaline	2,9
Mucus	1,4
Extrait de viande avec lactates alcalins	0,9
Chlorure de sodium	1,7
Soude	0,2
	1000,0

2° Analyse de Simon.

Eau	991,225
Matériaux solides	8,775
Graisse contenant de la cholestérine	0,525
Ptyaline avec matière extractive	4,375
Matière extractive et sels	2,450
Albumine, mucus et épithélium	1,400

3° Analyse du docteur Wright.

Eau	988,1
Ptyaline	1,8
Acide gras	0,5
Chlorures de sodium et de potassium	1,4
Albumine avec soude	0,8

Lactates de potasse et de soude	0,7
Sulfocyanure de potassium	0,9
Soude.	0,5
Mucus avec ptyaline.	2,6

6° Analyse de la salive humaine recueillie directement par le conduit de Sténon par M. C.-G. Mitscherlich.

La quantité de cette salive soumise à l'analyse était de 66g,5. Par l'évaporation dans le vide, on obtint un résidu de 1g,121, dont 0g,281 étaient insolubles dans l'eau et l'alcool, 0,352 solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool, et enfin 0g,192 solubles dans l'eau et l'alcool. Pour neutraliser 100 parties de cette salive parotidienne, il fallait de 0g,196 à 0g,223 d'acide, ce qui correspond à 0,153 et 0,174 pour 100 de soude. Par l'incinération, 100 parties de la même salive ont laissé environ 1/2 pour 100 de résidu contenant :

Chlorure de calcium.	0,180
Potasse primitivement combinée à l'acide lactique.	0,095
Soude probablement combinée dans la salive au mucus	0,164
Phosphate de chaux.	0,017
Silice.	0,015

1° *Méthode d'analyse de la salive*, d'après Simon. On opère de la manière suivante : On évapore une quantité connue de salive, afin de déterminer la proportion d'*eau*. Le résidu sec est traité avec l'éther pour séparer la *matière grasse*. Ce second résidu insoluble, qui a résisté à l'action de l'eau et de l'éther, constitue l'*albumine* et le *mucus*. Une autre portion de salive filtrée ou décantée ayant été concentrée par évaporation, on en précipite par l'alcool la *ptyaline* et une petite quantité de *matière extractive*. Pour déterminer la quantité de *soude libre* dans la salive, on la traite par l'alcool, puis on prend le résidu alcoolique qui renferme de la *soude libre* et on le sature avec de l'acide acétique. L'acétate de soude, traité par l'alcool évaporé et incinéré, se réduit en carbonate de soude.

La matière salivaire précipitable par l'alcool et soluble dans l'eau serait donc la *ptyaline*. Toutefois cette substance ne paraît pas être identique pour tous les chimistes, ce qui tient probablement aux températures variables qu'on a fait subir à la salive pour l'évaporer avant d'en extraire la ptyaline par l'alcool. Suivant Berzélius, qui l'a ainsi dénommée, la ptyaline est une matière incolore, transparente, qui se dissout dans l'eau tiède en lui donnant un peu de viscosité et de consistance. Cette dissolution ne se trouble pas par l'ébullition, ne précipite

pas par la teinture de noix de galle, par le chlorure mercurique, le sous-acétate plombique ni par les acides forts, caractères qui distinguent cette substance d'un grand nombre de matières animales.

M. Miahle prépare la ptyaline en traitant la salive humaine fraîche et filtrée par 5 ou 6 fois son poids d'alcool absolu. Il se forme un léger précipité qu'on recueille sur un filtre. Cette matière ainsi obtenue et desséchée est blanche ou d'un gris blanchâtre, amorphe et soluble dans l'eau. Elle possède la propriété de transformer au bout d'un temps assez court l'amidon en dextrine et glucose, ce qui a déterminé M. Miahle à lui imposer le nom de *diastase salivaire*.

La salive possède la propriété de se colorer en rouge par le perchlorure de fer. Tréviranus, qui le premier remarqua cette réaction, l'attribue à un acide particulier qu'il appelait *acide sanguin*. Les recherches de MM. Tiedemann et Gmelin, Simon, etc., ont démontré que cette propriété que possède souvent la salive de rougir par les dissolutions de sel le peroxide de fer, est due à la présence d'un *sulfocyanure*.

2° *Composition de la salive à l'état morbide*. D'après Simon, la salive morbide contient souvent un acide libre qui est l'acide lactique et quelquefois l'acide acétique. Gmelin a examiné la salive fournie par le ptyalisme mercuriel. Elle était trouble, contenait beaucoup de graisse et très peu d'albumine. Il y découvrait nettement dans plusieurs cas des traces de mercure. Dans une analyse de salive d'un homme affecté de ptyalisme mercuriel, le docteur Wright trouva une quantité considérable de mucus, mais ne put y découvrir aucune trace de mercure. Voici ces résultats :

Eau		988,7
Ptyaline		1,9
Acide gras		0,4
Albuminate de soude		0,6
Mucus		3,8
Lactates Phosphates Muriates Hydrosulfocyanates	potasse soude chaux	2,4

Il arrive quelquefois que les glandes salivaires ou leurs conduits renferment des concrétions ou calculs salivaires. Les dents se recouvrent aussi quelquefois à leur bord d'un dépôt auquel on donne le nom de *tartre*. Ces productions sont en général composées par un mélange de carbonates et de phosphates insolubles avec du mucus, et elles dérivent habituellement d'une altération dans la sécrétion salivaire.

Analyse du tartre des dents par Berzélius.

Ptyaline	1,0
Mucus	12,5
Phosphates terreux	79,0
Matière animale dissoute par l'acide chlorhydrique	7,5
	100,0

Analyse du tartre des dents par Vauquelin et Laugier.

Eau	0,07
Mucus insoluble dans l'eau et les acides	0,13
Phosphates de chaux, traces de magnésie	0,66
Carbonate de chaux	0,09
Matière organique dissoute dans l'acide chlorhydrique	0,05
	1,00

Les calculs salivaires existent quelquefois chez l'homme, mais on les observe plus fréquemment chez les animaux herbivores. On a surtout analysé les concrétions salivaires du cheval et de l'âne.

Analyse d'un calcul salivaire du cheval, par M. Warza.

Carbonate de chaux	80,50
Phosphate de chaux	2,75
Matières animales solubles	8,60
Matières animales insolubles	4,40
Oxides de fer et de manganèse	1,00
Carbonate de soude	1,75

Analyse d'un calcul salivaire d'âne, par M. Caventou.

Carbonate de chaux	91,6
Phosphate de chaux	4,8
Matière animale	3,6

3° *Composition de la salive chez les animaux.* La salive qu'on obtient chez les animaux ne provient pas ordinairement de la cavité buccale, parce qu'on l'extrait dans la plupart des cas par la division d'un conduit glandulaire. Or, M. Bernard a reconnu que les glandes salivaires fournissent des salives différentes. Ainsi, chez le chien, la salive que donne la glande sous-maxillaire par la division du canal de Warthon est un liquide gluant et filant comme du blanc d'œuf, tandis que la salive fournie par la parotide, quand on divise le canal de Sténon, est un liquide clair comme de l'eau et dépourvu de viscosité. Les analyses de la salive du cheval

et de la brebis ont été faites par MM. Gmelin et Lassaigne sur la salive parotidienne de ces animaux. MM. Magendie et Rayer ont les premiers étudié comparativement les propriétés de la salive *mixte* du cheval. Ils l'ont obtenue en faisant manger aux chevaux du son bien lavé à l'eau distillée bouillante, puis séché. Le son ayant été imbibé de salive *mixte* dans la cavité buccale, était ensuite recueilli par une plaie faite à l'œsophage, puis exprimé afin d'obtenir le liquide salivaire qui l'humectait. On recueille la salive mixte, chez le chien, en le faisant baver à l'aide d'une substance irritante.

D'après Tiedemann et Gmelin, la salive du chien est plus riche en principes solides que celle de l'homme. Elle possède du reste une composition chimique entièrement semblable à celle de la salive humaine. Il en est de même pour la salive de la brebis et du cheval, d'après MM. Tiedemann et Gmelin, Leuch et Lassaigne, Simon, Magendie et Rayer. Toutefois Simon signale dans la salive parotidienne du cheval une certaine quantité de matière caséeuse.

4° *Propriétés physiologiques et usages de la salive.* La salive favorise l'opération mécanique de la mastication et de la déglutition des aliments; c'est un usage qui lui a été reconnu par les physiologistes de tous les temps. Mais, indépendamment de cette action physique bien évidente, la salive a-t-elle encore un rôle chimique à remplir dans la digestion des matières alimentaires? Cette opinion, qui a été soutenue surtout dans ces derniers temps, a eu pour point de départ un fait découvert par Leuch. Cet observateur remarqua que la salive humaine, mise en contact avec de l'amidon hydraté à une température voisine de celle du corps, avait la propriété de la transformer en glucose.

Cette expérience, répétée avec succès par Muller, Schwan, Sebastian, etc., a été reprise plus tard par M. Miahle, qui a constaté le même fait. Seulement, il a ajouté que cette propriété de la salive résidait dans une matière organique salivaire soluble dans l'eau et précipitable par l'alcool, à laquelle il a donné le nom de *diastase salivaire*. Toutefois cette diastase salivaire serait improprement nommée, car les expériences de MM. Lassaigne, Magendie et celles de M. Bernard démontrent clairement que la salive *mixte* ou buccale possède seule cette action de transformation sur l'amidon, tandis que les salives parotidienne et sous-maxillaire, isolées ou réunies, sont totalement dépourvues de cette propriété.

En étudiant ce phénomène avec attention, il perd beaucoup de sa valeur. En effet, on voit que cette faculté de transformer l'amidon en dextrine et glucose n'est pas spéciale à la salive mixte, et qu'elle appartient à une foule d'autres liquides non digestifs. M. Magendie a montré que le sérum du sang avait la même action. M. Bernard a vu de son côté que les liquides pathologiques provenant des hydropisies de l'ovaire ou du péritoine, etc., transformaient l'amidon en glucose avec

une grande rapidité. L'infusion des membranes muqueuses jouit également de la même propriété. Avec la salive comme avec la muqueuse, la transformation de l'amidon ne s'arrête pas à la formation du glucose, et bientôt les fermentations lactique ou butyrique se montrent. Mais la salive agit sur l'amidon comme une muqueuse au contact de l'air, et les faits qu'on observe dans ces cas ne diffèrent pas de ceux qui ont été signalés sur la formation de l'acide lactique au moyen des membranes animales. Nous ajouterons encore, pour compléter la similitude, que la salive bouillie ou devenue acide ne transforme plus l'amidon. Or, quand il s'agit du pouvoir digestif de la salive examiné sur l'animal vivant, il ne faut pas oublier cette dernière circonstance, parce que le bol alimentaire insalivé ne reste pas au contact de l'air, mais est au contraire avalé et porté dans l'estomac qui, offrant constamment une réaction acide, supprime aussitôt l'action de la salive sur l'amidon.

L'action de la salive sur l'amidon ne s'exercerait donc que dans le temps excessivement rapide de la mastication et de la déglutition. Les autres matières alimentaires grasses ou albuminoïdes n'éprouvent aucune action de la part de la salive. En résumé, d'après tous ces faits, l'action du fluide salivaire, dans les phénomènes chimiques de la digestion, doit être excessivement restreint. Il n'en est pas de même pour les liquides intestinaux qui vont suivre.

SUC GASTRIQUE.

Le suc gastrique est une sécrétion spéciale de l'estomac, qui existe chez tous les animaux vertébrés, et dont la production est intermittente comme les phénomènes digestifs eux-mêmes.

Débarrassé par la filtration du mucus et des débris d'épithélium qu'il entraîne, le suc gastrique est un liquide clair, limpide, d'une apparence et d'une consistance aqueuses. Il offre une odeur faible *sui generis* qui se rapproche en général de l'odeur exhalée par l'animal. Sa saveur est salée et faiblement acidule; sa densité est un peu supérieure à celle de l'eau. La réaction du suc gastrique est constamment acide au papier de tournesol.

Exposé à une température au-dessous de 0°, le fluide gastrique se congèle sans se troubler; par l'ébullition, il se trouble légèrement. Le tannin, l'alcool, les sels métalliques, forment un précipité dans le suc gastrique.

Abandonné au contact de l'air, il ne s'altère pas quand on a eu préalablement le soin de le débarrasser du mucus auquel il se trouve mêlé; il peut se conserver des mois et même des années, sans perdre ses propriétés chimiques et physiologiques.

Le suc gastrique est un liquide à réaction acide qui est composé d'*eau*, de *sels*, de *matières organiques* et d'un *acide libre*.

Eau. La proportion d'eau est considérable, elle est de 98 à 99 pour 100 ; de sorte que les matériaux solides du suc gastrique n'entrent que pour 1 ou 2 pour 100 dans la composition de ce fluide.

Sels. Le suc gastrique du chien étant incinéré, ses cendres cèdent à l'eau beaucoup de chlorures et un peu de sulfate alcalin, mais jamais de carbonates ni de phosphates alcalins. L'alcali qui s'y trouve est en grande partie de la soude. Le reste des cendres contient encore un peu de carbonate et de phosphate de chaux, quelquefois aussi du sulfate de chaux et du chlorure de calcium.

Les sucs gastriques des différents animaux, dans les conditions ordinaires, renferment les mêmes sels.

Matières organiques. C'est à la présence des matières organiques que le suc gastrique doit ses propriétés physiologiques, et elles offrent par cela même beaucoup d'intérêt. Il existe deux sortes de matières organiques dans le fluide gastrique : 1° du *mucus ;* 2° une matière animale spéciale qui est décrite par les auteurs sous les noms de *chymosine*, *pepsine* ou *gastérase.* La pepsine peut être extraite du suc gastrique par l'alcool absolu ou l'acétate de plomb. M. Payen, qui lui a donné le nom de *gastérase*, l'obtient en faisant d'abord évaporer le suc gastrique sous la machine pneumatique.

La pepsine est le principe digestif qui agit sur les matières alimentaires ; elle jouit de la propriété des ferments et elle perd définitivement son activité, quand on la soumet à l'ébullition.

Acide libre. La réaction acide constante du suc gastrique a toujours été attribuée à la présence d'un ou de plusieurs acides libres. M. Blondlot est le seul qui ait soutenu que l'acide du fluide gastrique fût du au biphosphate de chaux. Le fait principal sur lequel cet observateur s'appuyait pour nier l'existence d'un acide libre dans le suc gastrique, et pour y admettre seulement la présence du biphosphate de chaux, consistait en ce que le suc gastrique peut être traité par le carbonate de chaux en excès sans produire de dégagement d'acide carbonique.

MM. Bernard et Barreswil ont reconnu que si les choses se passaient ainsi, cela tenait à la dilution excessive de l'acide du suc gastrique, d'où il suivait que les petites quantités d'acide carbonique éliminé pouvaient se dissoudre au fur et à mesure de leur formation. En effet, par la concentration du suc gastrique, on obtient avec la craie une effervescence manifeste. De plus, on reconnait que le suc gastrique dissout le phosphate neutre de chaux, et l'on sait que ce sel est complétement insoluble dans le biphosphate de la même base. On peut conclure de ces expériences, que le suc gastrique doit son acidité non pas au biphosphate de chaux, mais à la présence d'un acide libre. Les recherches auxquelles MM. Bernard et Barreswil se sont livrés à ce sujet démontrent

que la substance qui donne l'acidité au suc gastrique du chien est constamment de l'*acide lactique* uni à une petite proportion d'acide phosphorique. MM. Bernard et Barreswil n'ont jamais rencontré les acides *acétique* et *butyrique* signalés par MM. Tiedemann et Gmelin dans le fluide gastrique du cheval. Quant à la présence de l'acide *chlorhydrique*, qui était admise par beaucoup d'auteurs, ces observateurs ne l'ont rencontré que vers les derniers instants de la distillation du suc gastrique, et ils se sont assurés que cet acide était alors le produit de la décomposition des chlorures qui se trouvent dans le fluide gastrique. L'existence de l'acide lactique libre avait déjà été indiquée par Berzélius, par MM. Chevreul, Leuret et Lassaigne.

L'acide libre qui existe dans le suc gastrique communique à ce liquide des propriétés chimiques de l'eau acidulée. En effet, le suc gastrique attaque la limaille de fer avec rapidité, décompose les carbonates et les cyanures, etc.

D'après ce qui a été dit, la composition chimique du suc gastrique normal peut être formulée de la manière suivante :

Eau		991
Sels	phosphate de chaux	1
	chlorhydrate d'ammoniaque	
	chlorure de sodium	
Matières organiques	mucus	
	matière organique spéciale	
Acide lactique libre		
		1000

On ne connaît pas les variations chimiques que le suc gastrique est susceptible d'éprouver sous l'influence des différentes maladies.

PROPRIÉTÉS PHYSIOLOGIQUES DU SUC GASTRIQUE.

Le suc gastrique imbibe et hydrate toutes les matières alimentaires qui sont soumises à son action. Mais son influence digestive s'exerce exclusivement sur les matières alimentaires azotées. Si l'on met des matières grasses ou amidonnées en contact avec le suc gastrique, elles n'y éprouvent aucune altération chimique, tandis que les matières albuminoïdes y sont complétement modifiées ou digérées. Quand on examine ce qui se passe dans la digestion d'un morceau de fibrine ou d'albumine, on observe que d'abord la matière alimentaire est hydratée, gonflée et devient comme demi-transparente quand elle est coupée en lanières minces. Puis, après ce premier phénomène, en commence un autre en vertu du-

quel la substance se désagrége et se dissout. Les principes du suc gastrique qui interviennent dans cette action sont : 1° la pepsine ; 2° l'acide libre qu'il renferme.

La réaction acide constitue une propriété essentielle du suc gastrique ; on en acquiert la preuve, parce qu'en neutralisant ce fluide par un alcali ou par un carbonate alcalin, on lui fait perdre tout à fait sa faculté digestive qu'on peut lui rendre toutefois en rétablissant la réaction acide. D'un autre côté, on reconnaît aussi que l'acidité n'est qu'un des éléments de l'activité du suc gastrique ; car, en soumettant ce fluide à une température voisine de l'ébullition, il perd également sa faculté digestive, non plus par l'absence de la réaction acide qui reste la même, mais parce qu'on agit alors sur la pepsine qui, comme les ferments, est destructible par la chaleur.

Bien que dans leurs recherches sur le suc gastrique MM. Barreswil et Bernard aient trouvé que l'acide lactique était la cause constante de l'acidité du suc gastrique, ils n'ont pas conclu que cet acide était, par sa nature, doué de certaines propriétés spéciales qui le rendaient indispensable à l'action des phénomènes de la digestion. Il résulte, au contraire, des opinions de M. Blondlot et de celles de MM. Bernard et Barreswil, que si une réaction acide est indispensable pour que la propriété dissolvante du suc gastrique se manifeste, la nature de l'acide qui produit cette réaction est indifférente. C'est ainsi qu'on a pu saturer du suc gastrique de phosphate de chaux neutre, ou lui ajouter les acides acétique ou phosphorique en grand excès, et même de l'acide chlorhydrique, en quantité suffisante pour qu'il fût réellement à l'état de liberté dans le liquide, et toujours le suc gastrique a conservé ses propriétés digestives. Cette équivalence des acides, pour l'activité du suc gastrique, paraît même nécessaire ; car, par le fait même de l'alimentation, les sels les plus différents sont introduits dans l'estomac au moment de la formation du suc gastrique. On comprend que, si parmi ces sels il s'en trouvait un dont l'acide pût être déplacé par l'acide lactique, les fonctions digestives seraient infailliblement troublées, si l'acide nouveau mis en liberté ne pouvait remplacer l'acide normal de l'estomac.

En résumé, le suc gastrique est le fluide digestif spécial des matières alimentaires azotées. Les matières non azotées, amylacées ou graisseuses passent dans l'estomac sans être modifiées, et c'est ultérieurement dans l'intestin qu'elles rencontrent des fluides capables de les altérer chimiquement, ou, comme on le dit, de les digérer.

BILE.

Considérée au point de vue de sa composition, la bile offre un intérêt chimique très grand. Nous ne l'examinerons ici que comme un fluide

pouvant intervenir dans les phénomènes de la digestion ou de la nutrition.

La bile est un liquide sécrété par le foie qui, chez l'homme et beaucoup d'animaux, est recueilli dans un réservoir particulier, la vésicule du fiel, d'où ensuite il est déversé dans la partie de l'intestin qui suit immédiatement l'estomac.

La bile ainsi retirée de la vésicule du fiel constitue un liquide visqueux, filant, ordinairement coloré en vert jaunâtre chez l'homme. La bile du bœuf est d'un vert brun ; celle des poissons, des oiseaux et de la plupart des amphibies, d'un vert émeraude. Son odeur est particulière et nauséabonde; sa saveur, d'abord amère, laisse souvent un arrière-goût douceâtre. D'après M. Thénard, la pesanteur spécifique de la bile du bœuf est de 1,026 à 6°. Versée dans l'eau, la bile gagne le fond du vase, mais par l'agitation elle se mélange avec l'eau et devient mousseuse. Examinée au microscope, elle présente habituellement des débris d'épithélium.

La réaction de la bile est souvent alcaline et quelquefois neutre. On a observé, du reste, que ce caractère est variable, et il n'est pas rare de rencontrer la bile avec une réaction acide au papier de tournesol. C'est un fait constant chez les animaux auxquels on a pratiqué la section des nerfs pneumogastriques. Exposée à l'air, la bile s'altère et se décompose avec promptitude; elle devient d'abord fétide et passe bientôt à une décomposition complète. La bile ne se coagule que par l'ébullition. Les acides faibles ou concentrés y forment un précipité abondant.

COMPOSITION CHIMIQUE DE LA BILE.

Ce fluide a été l'objet d'un grand nombre d'analyses de la part des chimistes, parmi lesquels il faut citer spécialement MM. Berzélius, Thénard, L. Gmelin et Demarçay.

Analyse de Berzélius (bile de bœuf).

Eau	90,44
Matière biliaire (y compris la graisse)	8,00
Mucus de la vésicule	0,30
Extrait de viande, chlorure et lactate sodique	0,74
Soude	0,11
Phosphate sodique et phosphate calcique	0,41
	100,00

Analyse de M. Thénard (bile de bœuf).

Eau	87,56
Résine biliaire	3,00
Picromel	7,54
Soude	0,50
Phosphate de soude	0,25
Chlorure de sodium	0,40
Sulfate de soude	0,10
Sulfate de chaux	0,15
Traces d'oxide de fer	»
	100,00

Analyse de MM. Tiedemann et Gmelin (bile de bœuf).

1° Un principe odorant qui passe à la distillation ;

2° La choline ou graisse biliaire, ou cholestérine ;

3° La résine biliaire ;

4° L'asparagine biliaire ;

5° Le picromel ;

6° Une matière colorante ;

7° Une matière très azotée, faiblement soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool à froid, mais soluble dans ce réactif chaud ;

8° Une matière animale (gliadine ?) insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool à chaud ;

9° Une matière soluble dans l'eau et l'alcool, et précipitable par la teinture de noix de gallé (osmazôme ?) ;

10° Une matière qui répand une odeur urineuse quand on la chauffe ;

11° Une matière soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et précipitable par les acides (matière caséuse, peut-être avec de la matière salivaire?) ;

12° Du mucus ;

13° Du bicarbonate d'ammoniaque ;

14° Des margarate, oléate, acétate, bicarbonate, phosphate et sulfate de soude (avec peu de potasse) ;

15° Du chlorure de sodium ;

16° Du phosphate de chaux ;

17° De l'eau qui s'élève à 91,51 pour 100.

Analyse de M. Demarçay (bile de bœuf).

Eau	875,0
Choléate de soude	110,0
Matières colorantes, matières grasses diverses, mucus, etc.	5,0
Sels divers	10,0
	1000,0

M. Demarçay, revenant à l'idée ancienne qui assimilait la bile à un savon, a essayé de prouver, dans un travail remarquable par sa netteté, que la bile était essentiellement formée par la combinaison de la soude avec un acide résineux et azoté qu'il a nommé *acide choléique*. En traitant la bile par de la potasse ou de l'acide chlorhydrique concentré, M. Demarçay obtint deux nouveaux acides, l'*acide choléique* et l'*acide choloïdique*. Comme dans ces réactions il se dégage toujours de l'ammoniaque, M. Demarçay considéra les deux derniers acides que nous venons de nommer, ainsi que la taurine découverte par M. Gmelin, comme des produits de métamorphose. M. Berzélius reprit ensuite le travail de M. Demarçay et trouva que lorsqu'on fait agir de l'acide chlorhydrique sur la bile, au lieu de former un sel acide résineux, l'acide choloïdique, comme l'avait admis M. Demarçay, il se formait deux acides particuliers qu'il a nommés *acides fellique* et *cholinique*, et qu'il se produisait en outre une substance neutre à laquelle il donne le nom de *dyslysine*.

M. Berzélius admet, en outre, que dans la bile fraîche il existe une substance qu'il nomme *biline*, qui, en se combinant aux acides fellique et cholinique, produit les acides *bilifellique* et *cholinifellique*.

Lorsque la bile est ancienne, M. Berzélius y trouve, en outre, les acides fellique, cholinique et deux acides nouveaux qu'il nomme acides *cholanique* et *fellanique*. Ainsi, d'après M. Berzélius, une bile nouvelle traitée par l'acide chlorhydrique donne un mélange de biline, d'acides bilifellique, fellique et cholinique; une bile ancienne produit sous la même influence un mélange d'acides bilifellique, fellique, cholinique, fellanique, cholanique et cholique.

M. Liebig, ayant repris après M. Berzélius l'examen de la bile, arrive à des résultats beaucoup plus simples, et considère ce liquide comme formé essentiellement par la combinaison de la soude avec un acide résineux qu'il nomme *bilique*.

Dans un travail récent, M. Mulder est arrivé aux résultats suivants :

La bile est essentiellement formée par une substance qu'il désigne par le nom de *biline*.

La biline, soumise à l'influence des différents réactifs, se décompose toujours en ammoniaque AzH^3, en taurine $C^4H^7AzO^6S^2$ et en un groupement moléculaire $C^{50}H^{36}O^6$, qui, suivant son état d'hydratation, produit les corps observés par les chimistes que nous avons cités précédemment.

Dyslysine	$C^{50}H^{36}O^6,HO$.
Acide cholinique	$C^{50}H^{36}O^6,2HO$.
— fellanique	$C^{50}H^{36}O^6,3HO$.
— fellique	$C^{50}H^{36}O^6,4HO$.
— cholique.	$C^{50}H^{36}O^6,5HO$.

M. Mulder admet en outre que la biline peut se combiner en diffé-

rentes proportions avec les acides précédents pour former les acides bilifellique et bilicholinique.

D'après MM. Berzélius et Mulder, la bile fraîche se composerait de biline et de bilifellate de soude; ce dernier sel prendrait naissance par la décomposition de la biline en présence du carbonate de soude. La bile peut donc être encore envisagée comme une sorte de savon.

Le travail le plus récent sur la bile est dû à M. Strecker. Il tend à faire considérer ce liquide comme une combinaison de soude avec deux acides azotés, dont l'un, qu'il appelle *acide cholique*, ne contient pas de soufre, tandis que l'autre, qu'il nomme *acide choléique*, en renferme une proportion assez considérable.

L'acide *cholique* de M. Strecker constitue la majeure partie de la bile; il se transforme par l'action prolongée d'une dissolution de potasse bouillante en sucre de gélatine et en un troisième acide identique avec l'acide cholique de M. Demarçay, et que M. Strecker nomme *acide cholalique*.

L'acide cholalique $C^{48}H^{36}O^{6}$,6HO cristallise dans l'alcool ou dans l'éther en tétraèdres ou en octaèdres à base carrée, d'un éclat vitreux, d'une saveur amère avec un arrière-goût sucré. Il devient opaque à l'air en y perdant une partie de son eau de cristallisation. Il est soluble dans 750 parties d'eau bouillante, dans 4,000 parties d'eau froide et 48 parties d'éther. L'alcool bouillant le dissout en proportion considérable.

Il arrive quelquefois que l'acide cholalique, en se déposant de ses dissolutions, ne contient que 3 équivalents d'eau, au lieu de 6. Il cristallise, dans ce cas, en tables rhomboïdales dérivant d'un prisme oblique, et sous cette dernière forme, il est beaucoup plus facilement altérable par la chaleur.

L'acide cholalique se dissout aisément dans les alcalis et dans les carbonates alcalins. La dissolution d'un cholalate alcalin cristallise lorsqu'on l'abandonne au refroidissement, après l'avoir convenablement concentrée; par une évaporation spontanée, elle laisse une espèce de vernis, très soluble dans l'alcool.

Les cholalates à base de potasse ou de soude ne précipitent pas les dissolutions étendues de chlorure de barium : ils forment avec le chlorure de calcium une gelée incolore que l'alcool convertit peu à peu en aiguilles cristallines. Les cholalates forment dans les sels de cuivre un précipité d'un blanc bleuâtre, et, dans les sels de mercure et d'argent, des précipités blancs, solubles dans l'alcool.

Une dissolution alcoolique d'acide cholalique neutralisée par la potasse et mêlée avec de l'éther laisse déposer des aiguilles incolores de cholalate de potasse, KO,$C^{48}H^{39}O^{6}$. Des sels analogues peuvent être obtenus avec la soude, l'ammoniaque, la baryte et la chaux.

L'acide cholique, maintenu en ébullition dans l'eau, en présence de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique, se transforme d'abord en *acide choloïdique* de M. Demarçay, et finalement en sucre de gélatine et en dyslysine.

L'*acide choloïdique* est solide, inodore, blanc, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Il fond à une température supérieure à 150° ; l'eau bouillante le ramollit sans le dissoudre. Il a pour formule $C^{48}H^{38}O^{6}$. Il s'unit avec les oxides métalliques sans perdre d'eau. L'acide choloidique ne se distingue donc de l'acide cholalique que par les éléments de 1 équivalent d'eau : la composition centésimale de leurs sels est la même, mais ils diffèrent par leurs propriétés. Tandis que le cholalate de baryte est soluble dans l'eau et cristallisable, le choloïdate de la même base est insoluble et amorphe.

L'acide cholalique se convertit, à 200°, en acide choloïdique; à 290°, il se change en dyslysine. Cette double transformation a lieu sans qu'il se produise autre chose que de l'eau.

L'*acide choléique* est, comme nous l'avons dit, la substance sulfurée qui accompagne l'acide cholique dans la bile. Il n'a pas été obtenu à l'état de pureté par M. Strecker. Les dissolutions alcalines bouillantes le transforment en taurine et en acide cholalique qui se trouvent mêlés à une certaine quantité de glycocolle dont on doit attribuer la production à la présence de l'acide cholique qui est mélangé avec l'acide choléique.

D'après M. Strecker, la bile de poisson est presque exclusivement formée de choléate de soude, avec des traces seulement de cholate de la même base.

La bile, sous l'influence du mucus de la vessie, de la levure de bière et de la synaptase, subit une fermentation ou une putréfaction pendant laquelle elle donne naissance aux mêmes composés qu'avec les acides et les alcalis.

En résumé, les nouvelles expériences de M. Strecker semblent établir que la bile est composée presque entièrement de deux sels alcalins, c'est-à-dire de cholate et de choléate de soude. On y rencontre, en outre, de petites quantités de cholestérine, d'acides gras et de sels à bases de potasse, d'ammoniaque et de magnésie.

L'acide cholique, sous l'influence d'un certain nombre de réactifs, se transforme en glycocolle et en plusieurs composés non azotés qui ne diffèrent les uns des autres que par les éléments d'une plus ou moins grande quantité d'eau. Toutefois, comme M. Strecker a trouvé dans les équivalents des acides cholalique et choloïdique et de la dyslysine, 48 équivalents de carbone, au lieu de 50 qu'on avait indiqués d'abord dans les mêmes composés ou dans d'autres produits analogues, une révision des divers acides biliques est encore nécessaire.

La potasse ajoutée en excès dans la bile détermine sa séparation sous

la forme d'un sirop épais ; l'alcali agit dans ce cas sur la bile comme sur une dissolution de savon.

Les acides ne précipitent pas en général la bile ; toutefois l'acide acétique peut former un précipité dans de la bile ancienne.

D'après M. Thénard, l'acétate de plomb neutre forme, dans la bile, un léger précipité qui consiste en une combinaison d'oxide de plomb avec les acides oléique et margarique, avec les matières colorantes et des traces d'acide sulfurique et phosphorique. La liqueur, filtrée et traitée par l'acétate de plomb tribasique, laisse déposer un précipité très abondant contenant de la cholestérine et le composé auquel M. Thénard avait donné le nom de *picromel*. Selon M. Strecker, le premier de ces précipités serait formé presque exclusivement de cholate, et le second de choléate de plomb.

M. Pettenkofer a fait connaître un réactif qui accuse la présence d'une petite quantité de bile dans les liquides de l'économie animale. Ce chimiste a reconnu que le sucre et l'acide sulfurique, mêlés à la bile, produisent une belle coloration violette. Pour faire l'expérience, on mélange le liquide contenant la bile avec les deux tiers de son volume d'acide sulfurique concentré ; il faut, dans ce mélange, éviter autant que possible l'élévation de la température ; puis on y ajoute 4 ou 5 gouttes d'une dissolution de sucre de canne, faite avec 1 partie de sucre et 5 parties d'eau.

L'acide azotique nitreux peut aussi être employé pour reconnaître la présence de la bile ; en agissant sur la matière colorante de la bile, il lui fait prendre des colorations vertes, bleues, violettes, rouges et jaunes.

CORPS PROVENANT DES TRANSFORMATIONS DE LA BILE.

Lorsqu'on maintient pendant plusieurs heures à une température de 40° de la bile légèrement acidulée par de l'acide chlorhydrique, on obtient un acide azoté cristallisable, que MM. Plattner et Gmelin ont nommé *acide cholique*.

Cet acide cristallise en longues aiguilles qui sont ordinairement isolées ; il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool ; il se colore en violet quand on le met en contact avec un mélange d'acide sulfurique et de sucre. Il contient :

C	=	46,96
H	=	15,90
Az	=	3,21
O	=	33,93

L'acide chlorhydrique concentré, en agissant sur la bile, produit la dyslysine et les acides fellique et cholinique.

Dyslysine. Ce corps est caractérisé par son insolubilité dans l'alcool et les carbonates alcalins ; il se présente sous la forme d'une masse rési-

neuse, blanche, friable, tout à fait insoluble dans l'eau. Il peut être représenté par la formule $C^{50}H^{35}O^6,HO$, et d'après M. Strecker, par $C^{48}H^{36}O^6$. M. Mulder a obtenu une dyslysine soluble dans l'éther et une autre insoluble; ces deux corps diffèrent entre eux par de l'eau.

Acides cholinique et fellique. Ces acides sont fusibles dans l'eau bouillante; leur saveur est amère. Ils sont à peine solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, moins solubles dans l'éther.

ACIDE CHOLIQUE. — CHOLOÏQUE DE M. DEMARÇAY.

M. Demarçay a obtenu cet acide en faisant chauffer de la bile avec de la potasse, jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniaque ait cessé; en ajoutant ensuite dans la liqueur de l'acide acétique, il se forme un précipité cristallin d'acide choloïque.

L'acide choloïque se dépose de sa dissolution dans l'éther ou dans l'alcool en pyramides quadrangulaires qui présentent les faces du prisme diagonal. Il est soluble dans l'alcool et l'éther et très peu soluble dans l'eau. Sa dissolution rougit le tournesol et décompose les carbonates. L'acide choloïque n'est pas volatil; il peut être représenté, d'après MM. Theyer, Schlosser et Mulder, par la formule $C^{50}H^{36}O^6,5HO$.

Les choloates alcalins sont solubles dans l'eau; les autres choloates sont insolubles.

Lorsqu'on abandonne à l'air, pendant un temps très long, de la bile, il se dégage de l'ammoniaque et il se dépose un acide cristallisable qui paraît être de l'acide choloïque.

Acide ammonifellique. Lorsqu'on abandonne la bile à l'air, pendant un mois environ, on retrouve dans la liqueur un acide azoté qui peut être représenté par 2 équivalents d'acide fellique et 1 équivalent d'ammoniaque :

$$(C^{50}H^{36}O^5,4HO)^2,AzH^3.$$

Cet acide a été nommé *ammonifellique*.

Biline. Cette substance, d'après MM. Berzélius et Mulder, existerait dans la bile fraîche. Elle n'est précipitée ni par l'acide sulfurique ni par le sous-acétate de plomb; elle se décompose très facilement. M. Liebig considère la biline comme une combinaison de soude avec un acide résinoïde préexistant dans la bile, et qu'il nomme *acide bilique*.

TAURINE. $C^4H^7AzS^2O^6$.

La taurine, dont on doit la découverte à M. Gmelin, se trouve dans les liqueurs qui proviennent de l'action des acides sur la bile.

La taurine cristallise en prismes hexaèdres réguliers, terminés par des pyramides à quatre ou six faces. Elle a une saveur piquante; elle se dé-

compose lorsqu'on la chauffe ; elle n'exerce aucune action sur les réactifs colorés ; elle est très soluble dans l'eau bouillante et presque insoluble dans l'alcool anhydre.

La taurine a été considérée pendant longtemps comme une substance quaternaire ; la présence du soufre dans la taurine a été constatée pour la première fois par M. Redtenbacher. D'après ce chimiste, la taurine, chauffée avec une dissolution très concentrée de potasse caustique, laisse dégager de l'ammoniaque, tandis que les autres éléments de cette substance restent unis à la potasse.

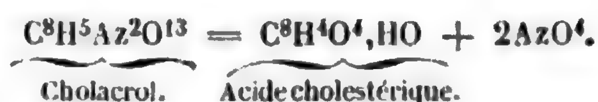
M. Redtenbacher a reconnu que la bile, traitée par l'acide azotique, donne naissance à des produits volatils et à des corps fixes. La partie volatile contient des acides caprique, caprylique, valérianique, butyrique, et, de plus, une huile pesante qui se dédouble facilement en un acide nouveau, qui a été nommé *nitrocholique*, et un corps neutre qui est le *cholacrol*.

La partie fixe provenant de la réaction de l'acide azotique sur la bile est formée par deux acides qui ont été nommés *acides choloïdanique* et *cholestérique*.

L'acide nitrocholique a pour formule $C^2HAz^4O^9,HO$; il forme avec la potasse un sel cristallisable.

Le cholacrol est un corps neutre qui, lorsqu'on le chauffe, se décompose en faisant entendre une sorte d'explosion. Sa formule est $C^8H^5Az^2O^{13}$.

Le cholacrol peut se dédoubler en acide cholestérique et en acide hypo-azotique :



$$\underbrace{C^8H^5Az^2O^{13}}_{\text{Cholacrol.}} = \underbrace{C^8H^4O^4,HO}_{\text{Acide cholestérique.}} + 2AzO^4.$$

L'acide choloïdanique est soluble dans l'eau et cristallise en longues aiguilles prismatiques. Il a pour composition $C^{16}H^{12}O^7$.

CALCULS BILIAIRES.

Il existe assez fréquemment chez l'homme des concrétions biliaires qui se logent dans la vésicule du fiel ou dans les conduits de la bile, de manière à devenir quelquefois la source d'accidents en s'opposant à l'écoulement de la bile. Ces concrétions biliaires varient dans leur volume, leur forme et leur consistance : elles sont tantôt d'une couleur brune et se brisent en une poudre amorphe ; tantôt elles sont blanchâtres et à cassures cristallines, etc. Leur densité est également variable ; les concrétions biliaires les plus molles contiennent plus de cholestérine.

Analyse de calculs biliaires.

	Glaube.	Brandes.		
Cholestérine	56	81,25	69,76	81,77
Résine biliaire	8	3,12	5,66	3,83
Matière colorante	15	9,38	11,28	7,57
Albumine coagulée	9	»	»	»
Mucus	12	6,25	13,20	»
Albumine soluble, mucus et sels	»	»	»	3,63

Quelquefois on rencontre dans les calculs biliaires des carbonates de chaux et de magnésie et des matières minérales.

Analyse d'un calcul biliaire par MM. Bally et Henry Lejeune.

Carbonate de chaux avec trace de carbonate de magnésie	72,70
Phosphate de chaux	13,51
Mucus, matières colorantes, fer oxidé	10,81

M. Thénard a trouvé que dans la chlorose la bile perd ses caractères et se transforme en un liquide albumineux.

On donne le nom de *bézoard oriental* à des calculs biliaires qui semblent provenir de l'estomac de certaines antilopes et qu'on employait autrefois comme médicament. Ce corps contient un acide qui a été examiné récemment par M. Wœhler, et que l'on nomme *acide lithofellique*. Cet acide a la plus grande analogie avec les corps gras. Il a pour composition $C^{40}H^{36}O^{8}$.

L'acide lithofellique est insoluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool ; il se dissout faiblement dans l'éther et fond à 205°. Chauffé au-dessus de son point de fusion, il donne une masse vitreuse qui peut fondre alors à 105°. L'acide lithofellique amorphe repris par l'alcool donne de nouveau de l'acide cristallisé. MM. Malaguti et Sarzeau ont reconnu que l'acide lithofellique perd 2 équivalents d'eau quand on le soumet à l'action de la chaleur. Traité par l'acide azotique, il donne naissance à un acide azoté qui a pour formule $C^{40}H^{28}AzO^{22}$.

CHOLESTÉRINE. $C^{26}H^{22}O$.

La cholestérine est une substance qui se distingue des autres matières grasses par un point de fusion très élevé et parce qu'elle est insaponifiable. On la rencontre en abondance dans le cerveau, les nerfs, la bile et le foie ; elle existe aussi dans le sang et dans le jaune d'œuf. Les calculs de la vésicule du foie, qui portent le nom de *calculs biliaires*, sont formés de cholestérine dans un état souvent voisin de celui de pureté. Ces calculs, traités par l'alcool bouillant et un peu de charbon animal, donnent de la cholestérine pure.

La formule de la cholestérine n'est pas encore définitivement fixée, parce que cette substance n'est ni acide ni basique, et qu'elle se prête mal à des réactions nettes.

M. Chevreul, qui a fait la première analyse de la cholestérine, lui a trouvé par sa composition élémentaire des nombres correspondant avec la formule $C^{26}H^{22}O$. Cette formule s'accorde aussi avec une analyse faite par M. Payen; mais, d'après MM. Schwendler et Meissner, la cholestérine aurait pour équivalent un nombre beaucoup plus élevé et qui correspondrait à la formule suivante : $C^{84}H^{72}O^{3}$.

Nous adopterons la formule $C^{26}H^{22}O$, qui est la plus simple et qui se rapproche le plus de la composition centésimale de la cholestérine.

La cholestérine est blanche, insipide, inodore, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, mais très soluble dans l'alcool bouillant, qui la laisse déposer, en se refroidissant, sous forme de belles lames cristallines, douces au toucher, fusibles à 137°. La cholestérine est soluble dans l'éther, dans l'esprit de bois, dans l'essence de térébenthine et dans l'eau de savon. Les corps gras neutres peuvent aussi la dissoudre. Elle résiste à l'action des alcalis concentrés et bouillants, mais la chaux la détruit vers 250°, en dégage de l'hydrogène et la transforme en une matière grasse amorphe, presque insoluble dans l'alcool.

Une dissolution de cholestérine dans un mélange de 2 volumes d'alcool et de 1 volume d'éther, laisse déposer par une évaporation spontanée des cristaux feuilletés, transparents, d'hydrate de cholestérine : $(C^{26}H^{22}O)^{3},2HO$. Ces cristaux perdent toute leur eau vers 100°.

La cholestérine est attaquée par le chlore et le brome, qui lui enlèvent de l'hydrogène à l'état d'acide chlorhydrique ou bromhydrique et produisent des composés chlorés et bromés dans lesquels l'hydrogène éliminé se trouve remplacé par une quantité équivalente de chlore ou de brome. La combinaison la plus chlorée a pour formule $C^{26}H^{18}Cl^{4}O$.

La cholestérine donne, lorsqu'on la distille dans une cornue, un résidu de charbon et un liquide oléagineux, neutre, insoluble dans la potasse et dont une seconde distillation avec de l'eau sépare une huile volatile d'une odeur agréable de *géranium*.

Lorsqu'on ajoute peu à peu de l'acide sulfurique concentré dans un mélange de cholestérine et d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et légèrement chauffé, la cholestérine devient molle et d'un rouge foncé; elle se décompose en perdant tout son oxigène à l'état d'eau, et se change, sans dégagement de gaz, en trois carbures d'hydrogène qu'on peut séparer de l'acide sulfurique en les lavant avec de l'eau dans laquelle ils sont insolubles.

Ces carbures sont facilement cristallisables et se font remarquer, comme la cholestérine dont ils dérivent, par un point de fusion très élevé. L'un fond à 127°, l'autre à 255° et le troisième à 240°. Ce dernier

carbure produit facilement de l'acide cholestérique par l'action de l'acide azotique.

ACIDE CHOLESTÉRIQUE. $C^8H^4O^4,HO$.

La cholestérine, traitée à plusieurs reprises dans un appareil distillatoire en verre par l'acide azotique faible, se change en une masse résineuse d'un jaune brun, qui se dissout lentement par l'ébullition avec un excès d'acide azotique. La masse, après avoir été concentrée dans la cornue même, présente un aspect gommeux et une réaction acide; elle contient une très grande quantité d'acide cholestérique mêlé à de l'acide choloïdanique et à une matière résineuse. Cette masse refroidie présente deux couches, dont l'une supérieure, légère, est formée par un corps cristallin, l'*acide choloïdanique;* l'autre, épaisse, d'un jaune brun, d'une saveur amère, consiste principalement en acide cholestérique. Le mélange est filtré sur du verre pilé, qui retient le premier acide et laisse passer le second. Ce liquide visqueux, mis en contact avec de l'eau, se sépare d'une résine insoluble, et donne, après plusieurs évaporations et traitements successifs par l'eau, une eau mère qui ne contient plus que de l'acide cholestérique et de l'acide oxalique. On unit ces deux acides avec de l'oxide d'argent et l'on traite ces deux sels, préalablement lavés à froid, par l'eau bouillante, qui laisse l'oxalate d'argent et dissout le cholestérate de la même base : ce sel se dépose, par le refroidissement, en une masse cristalline dont on retire l'acide cholestérique au moyen de l'hydrogène sulfuré.

L'acide cholestérique est solide, incristallisable, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, déliquescent, d'une saveur acide, amère et astringente. Il est détruit par la distillation.

Les cholestérates alcalins et terreux sont solubles et incristallisables. Les cholestérates métalliques proprement dits sont en général insolubles et ont pour formule $MO,C^8H^4O^4$.

Indépendamment de l'acide cholestérique, l'acide azotique produit, soit avec la cholestérine, soit avec la bile même, des acides volatils et des composés très divers, tels que les acides caprique, caprylique, valérianique, butyrique, choloïdanique, nitrocholique et une substance neutre, le *cholacrol*.

PROPRIÉTÉS PHYSIOLOGIQUES ET USAGES DE LA BILE.

Depuis longtemps les avis des physiologistes sont partagés relativement aux usages de la bile dans l'acte de la digestion. Les uns soutiennent que le fluide biliaire est entièrement destiné à être évacué et qu'il ne concourt en rien à la modification des aliments; les autres regardent, au contraire, le rôle de la bile comme indispensable aux phénomènes de la nutrition. D'après les expériences de Schwann, les animaux dépérissent

et meurent rapidement quand on fait écouler leur bile au dehors par le moyen d'une fistule. La bile, mise en contact avec les matières grasses alimentaires neutres, n'exerce sur elles aucune modification. On observe, du reste, la même inactivité du fluide biliaire à l'égard des substances alimentaires amylacées et albuminoïdes. Ce ne serait donc point en agissant directement sur les aliments que ce fluide interviendrait dans les phénomènes digestifs. Mais il est prouvé qu'une partie des éléments de la bile sont réabsorbés dans l'intestin, et l'on ne retrouve jamais l'acide choléique dans les matières excrémentitielles. Il est très probable dès lors que les éléments biliaires qui sont reportés dans le sang doivent plutôt concourir aux phénomènes de l'assimilation; toutefois leur rôle n'est point encore précisé.

EXAMEN DE LA BILE CHEZ LES ANIMAUX.

La *bile de porc* a été examinée par MM. Strecker et Gundelach, qui y ont trouvé un acide particulier qu'ils ont appelé *acide hyocholéique :* cet acide y est uni avec la soude et a pour formule $C^{54}H^{43}AzO^{10},HO$.

La bile de porc est un liquide visqueux d'une couleur jaune tirant sur le brun, d'une saveur d'abord douceâtre, puis très amère. Elle contient en moyenne 88,8 pour 100 d'eau, tandis que la bile de bœuf en contient 92 à 93.

La quantité de soufre contenue dans la bile de porc est très faible.

L'acide hyocholéique est une matière résineuse, blanche, fusible dans l'eau chaude, très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il forme avec la chaux et la baryte des précipités insolubles dans l'eau.

M. Bensch a analysé la bile de différents animaux. Nous donnons le résultat de ses analyses :

	VEAU.	MOUTON.	CHÈVRE.	PORC.	BŒUF.	OURS.	CHIEN.	LOUP.	RENARD.	POULE.	POISSON. I.	POISSON. II.
Carbone. . .	55,43	57,32	57,28	»	»	58,72	»	»	»	57,47	55,98	55,41
Azote	2,28	3,94	»	»	»	»	»	»	»	3,54	2,55	2,40
Hydrogène. .	7,75	7,85	8,21	»	»	8,35	»	»	»	8,27	8,05	8,01
Soufre	4,88	5,71	5,20	0,34	3,58	5,84	6,21	5,03	5,96	4,96	5,58	[illegible]
Oxigène . . .	15,81	13,32	»	»	»	»	»	»	»	14,78	»	»
Cendres . . .	15,15	11,86	13,21		»	8,42	»	»	»	10,99	14,11	»

SUC PANCRÉATIQUE.

Le produit de la sécrétion du pancréas vient se déverser dans la première partie de l'intestin grêle (duodénum), soit par un conduit isolé,

soit par un canal commun avec la bile. Cet écoulement du suc pancréatique a lieu spécialement pendant la digestion, et, d'après les observations de M. Bernard, il s'en écoule environ 2 grammes par heure, en moyenne.

Le suc pancréatique a été étudié par MM. Magendie, Tiedemann et Gmelin, Leuret et Lassaigne, Bouchardat et Sandras, et surtout par M. Bernard.

Le suc pancréatique normal et non altéré est un liquide incolore, limpide, visqueux et gluant, coulant lentement par grosses gouttes perlées ou sirupeuses et devenant mousseux par l'agitation. Ce fluide est sans odeur caractéristique; placé sur la langue, il donne la sensation d'un liquide visqueux. Son goût a quelque chose de salé, qui est analogue à la saveur du sérum du sang. La réaction du suc pancréatique est constamment alcaline. Exposé à la chaleur, le liquide pancréatique se coagule en masse et se convertit en une matière concrète d'une grande blancheur. La coagulation est entière et complète, comme s'il s'agissait du blanc d'œuf; tout devient solide et il ne reste pas une seule goutte de liquide libre. Cette matière blanche du suc pancréatique est également précipitée par l'acide azotique, ainsi que par l'acide sulfurique et par l'acide chlorhydrique concentré. Les sels métalliques, l'esprit de bois et l'alcool précipitent encore d'une manière complète la matière organique du suc pancréatique. Les acides acétique, lactique et chlorhydrique étendus ne coagulent pas le suc pancréatique. Les alcalis n'y produisent pas de précipité et redissolvent la matière organique quand elle a été préalablement coagulée par la chaleur, les acides ou l'alcool.

En résumant ces caractères du suc pancréatique, il semble que l'on soit en droit d'en conclure, ainsi que cela a été déjà fait par MM. Magendie, Tiedemann et Gmelin, etc., que le fluide pancréatique se comporte avec les réactifs à la manière des liquides albumineux. Cependant il n'y a aucun rapport, sous le point de vue physiologique, entre le suc pancréatique et un liquide albumineux. M. Bernard a trouvé des caractères qui permettent de distinguer chimiquement la matière pancréatique de l'albumine; nous citerons le suivant : Lorsque la matière du suc pancréatique a été coagulée par l'alcool, puis desséchée, elle se redissout en totalité dans l'eau. Bien plus, en se dissolvant, cette matière communique à l'eau la viscosité particulière du suc pancréatique et toutes ses propriétés physiologiques. Or, lorsque l'albumine a été coagulée par l'alcool, elle ne se redissout plus d'une manière appréciable dans l'eau.

Indépendamment de cette matière organique active, le suc pancréatique contient de l'*eau* et des *sels*.

Composition chimique du suc pancréatique du chien, par MM. Tiedemann et Gmelin.

Ce suc pancréatique était visqueux et se coagulait très abondamment par la chaleur et les acides énergiques. Il contenait :

Eau	91,28
Parties solides	8,72
	100,00
100 parties de principes solides donnèrent en cendres	8,28

Ces cendres contenaient des carbonates alcalins en très grande abondance, des chlorures alcalins, une petite quantité de phosphates alcalins, très peu de sulfates alcalins. L'alcali qui prédominait dans les cendres était la soude. Il y avait de plus un peu de carbonate et de phosphate calcaires.

Les matières animales étaient :

De l'osmazôme ;

Une matière qui rougit par le chlore ;

Une matière analogue à la caséine et probablement associée à la matière salivaire ;

Beaucoup d'albumine constituant environ la moitié du résidu sec.

Composition chimique du suc pancréatique de la brebis, par MM. Tiedemann et Gmelin.

Ce suc pancréatique était visqueux et se coagulait assez abondamment par la chaleur et les acides énergiques.

Eau	94,81
Parties solides	5,09
	100,00
100 parties solides incinérées donnèrent en cendres	2,97

Quant aux parties solides, leur composition ne paraît pas différer sensiblement de celles du suc pancréatique de chien. Cependant elle ne contient pas de matière rougissant par le chlore.

D'après ces deux analyses, on voit que le suc pancréatique est bien différent de la salive, au point de vue chimique. Cette dissemblance est encore plus frappante, lorsqu'on considère les propriétés physiologiques du suc pancréatique.

On remarquera encore que les matières animales du suc pancréatique sont nombreuses. On pourrait même y ajouter cette substance appelée *diastase salivaire*, car MM. Bouchardat et Sandras ont reconnu que le suc pancréatique transformait l'amidon en glucose.

ALTÉRATION SPONTANÉE OU MORBIDE DU SUC PANCRÉATIQUE.

Le suc pancréatique est sans contredit le plus altérable de tous les liquides animaux. Lorsqu'on abandonne à lui-même du suc pancréatique normal récemment extrait de l'animal et possédant les caractères indi-

qués plus haut, on voit que ce fluide présente, au bout de quelques heures, des altérations profondes. Il perd d'abord sa viscosité, prend une apparence aqueuse en même temps qu'il se trouble et contracte une odeur nauséeuse qui bientôt devient putride et très désagréable. A mesure qu'il se modifie ainsi, le suc pancréatique perd la propriété de se coaguler par la chaleur et par les acides; et quand il est complétement altéré, l'alcool, les acides ou la chaleur n'y produisent plus aucun précipité. La réaction alcaline du liquide persiste toujours dans ces circonstances. Lorsqu'on expose le suc pancréatique normal et récent à une température de 5° à 10°, il peut être conservé plusieurs jours, et alors on remarque que par l'abaissement de la température la viscosité du liquide augmente et qu'il devient d'une consistance analogue à celle d'une gelée légère. Si, au contraire, on maintient le suc pancréatique à la température de 40° à 45°, il se modifie rapidement. Pendant les chaleurs de l'été, dans les temps orageux, cette altération du suc pancréatique s'opère quelquefois en très peu d'instants.

Lorsqu'on extrait le suc pancréatique par l'ancien procédé, qui consiste à pratiquer dans l'hypochondre droit une incision pour amener au dehors une partie du pancréas, afin de fixer dans son conduit un tube d'argent destiné à recueillir le suc pancréatique, il arrive qu'au bout d'un certain temps après l'opération, l'animal est pris de malaise et de fièvre. La quantité de suc pancréatique sécrété augmente considérablement; mais ce liquide est morbide et altéré, car bien que toujours alcalin, il a perdu sa viscosité et ne se coagule plus par la chaleur ni par les acides. Chez certains chiens et chez les chevaux, où l'opération est très laborieuse, l'état de malaise survient immédiatement, de sorte que les premières parties du suc pancréatique sont déjà altérées et dépourvues de la matière active coagulable. C'est pour cela que le suc pancréatique du cheval obtenu de cette manière, et analysé par MM. Leuret et Lassaigne, offrait les caractères du suc pancréatique altéré, en ce sens qu'il contenait excessivement peu de matière coagulable et beaucoup d'eau, ainsi qu'on peut s'en convaincre par les résultats de cette analyse :

Eau	99,1
Matière animale soluble dans l'alcool	00,9
Matière animale soluble dans l'eau	
Traces d'albumine	
Mucus	
Soude libre	
Chlorure de sodium	
Chlorure de potassium	
Phosphate de chaux	
	100,0

D'après cette analyse, MM. Leuret et Lassaigne ont pu croire que, chez le cheval, le suc pancréatique était analogue à la salive. Toutefois, cela ne serait vrai que pour le suc pancréatique altéré; car, en recueillant ce liquide chez le cheval dans d'autres conditions, on constate qu'il est semblable au suc pancréatique des autres animaux, et qu'il offre une grande viscosité, en même temps qu'il se coagule en masse par la chaleur et les acides énergiques.

C'est pour éviter toutes ces différences et ces incertitudes dans la qualité d'un fluide aussi altérable que le suc pancréatique, que M. Bernard a imaginé de l'obtenir en pratiquant des fistules permanentes chez les animaux.

Lorsque le pancréas devient malade chez l'homme, le suc pancréatique subit la même altération, et il perd sa matière coagulable active.

On a quelquefois rencontré des calculs dans les conduits pancréatiques chez l'homme. Ces concrétions étaient formées en grande partie par des carbonates de chaux et de magnésie, unis au moyen d'une certaine quantité de matière organique.

PROPRIÉTÉS PHYSIOLOGIQUES ET USAGES DU SUC PANCRÉATIQUE.

En raison du lieu de son déversement dans l'intestin, le suc pancréatique ne se mélange aux matières alimentaires que lorsqu'elles ont déjà subi l'action du suc gastrique et de la bile. A ce point, les substances albuminoïdes ont seules été dissoutes par le suc gastrique; les matières grasses et amidonnées n'ont encore éprouvé aucune modification. M. Bernard a trouvé que le suc pancréatique agit sur les matières grasses d'une manière toute spéciale et très énergique. Il a démontré que ce fluide, mis en contact avec les matières grasses neutres, les émulsionne instantanément et les modifie de manière qu'elles puissent être ultérieurement absorbées par les vaisseaux chylifères. En agissant en dehors de l'animal, on peut suivre les phases de cette action du suc pancréatique sur les matières grasses neutres.

Quand on mélange, à la température de 38° à 40°, du suc pancréatique avec de l'huile, du beurre ou de la graisse, on voit que la matière grasse se trouve instantanément émulsionnée de la manière la plus complète par le suc pancréatique. Il en résulte un liquide blanchâtre et crémeux semblable à du chyle. En examinant de plus près les caractères de cette émulsion, il devient bientôt évident que, sous l'influence du suc pancréatique, la matière grasse n'a pas été simplement divisée et émulsionnée, mais qu'elle a été en outre modifiée chimiquement. En effet, lorsqu'on verse de la matière grasse neutre sur le suc pancréatique alcalin, le mélange possède une réaction alcaline très nette, tandis que bientôt après il devient très manifestement acide. La graisse a

été dédoublée en acide gras et en glycérine. Quand on choisit du beurre pour opérer l'émulsion avec le suc pancréatique, bientôt l'acide butyrique est reconnaissable à son odeur caractéristique. D'où il résulte clairement que le suc pancréatique possède la propriété d'émulsionner instantanément et d'une manière complète les matières grasses neutres, et de les dédoubler ensuite en acide gras et en glycérine.

Le suc pancréatique jouit seul de cette propriété à l'exclusion de tous les autres liquides de l'économie. M. Bernard a essayé, comparativement sur les matières grasses neutres, l'action de la bile, de la salive, du suc gastrique, du sérum du sang, du liquide céphalo-rachidien, et aucun de ces liquides n'a émulsionné ou modifié la graisse.

Cette émulsion instantanée des matières grasses neutres, et leur dédoublement en glycérine et en acide gras, ne sont effectués que par le suc pancréatique normal, c'est-à-dire par le suc pancréatique visqueux, alcalin, se coagulant en masse par la chaleur et les acides. Si, au contraire, on mélange par l'agitation, avec de l'huile ou de la graisse, du suc pancréatique morbide ou altéré, toujours alcalin, mais devenu aqueux, dépourvu de viscosité et ne se coagulant plus par la chaleur ni par les acides, son action sur les matières grasses est nulle, et il s'opère bientôt une séparation entre le suc pancréatique inerte et la graisse nen modifiée. On peut conclure que le suc pancréatique agit sur les matières grasses neutres uniquement par sa matière organique coagulable et non par son alcali.

SUC INTESTINAL.

Jusqu'à présent le suc intestinal n'a pas été obtenu pur et sans mélange des autres fluides digestifs; de sorte qu'il a été impossible de l'analyser à part et d'étudier ses propriétés physiologiques. M. Bernard a observé que les liquides de l'intestin grêle variaient de réaction suivant le genre d'alimentation. Ainsi, dans la digestion de la viande et de la graisse, la réaction des liquides intestinaux est acide, tandisque dans la digestion des matières sucrées, amylacées et herbacées, la réaction intestinale est toujours alcaline.

Les matières amylacées sont surtout digérées dans l'intestin grêle, c'est-à-dire qu'elles y sont transformées en glucose. D'après MM. Bouchardat et Sandras, le suc pancréatique peut servir à cette transformation. Mais quand, sur des pigeons, on empêche ce liquide de couler dans l'intestin, ainsi que l'ont constaté M. Magendie et M. Bernard, la transformation de l'amidon en glucose s'effectue néanmoins, de sorte qu'il faut bien reconnaître alors qu'un autre liquide intestinal vient agir sur l'amidon. Du reste, la digestion de l'amidon, c'est-à-dire son changement en glucose, est une transformation si facile, qu'elle ne paraît être

affectée spécialement à aucun liquide, comme cela arrive pour les matières albuminoïdes et graisseuses. La plupart des liquides muqueux et séreux de l'économie possèdent cette propriété. Les substances dites purgatives paraissent agir en provoquant surtout la réaction du suc intestinal, ce qui donne lieu à l'évacuation d'une grande quantité de liquide ou à la diarrhée. M. Bernard a observé qu'en irritant les ganglions nerveux du plexus solaire sur des chiens et sur des lapins, on provoquait une abondante sécrétion de suc intestinal, qui parfois offrait un aspect sanguinolent.

EXCRÉMENTS ET GAZ INTESTINAUX.

Les matières excrémentitielles sont-elles le résultat d'une production ou d'une sécrétion particulière qui aurait lieu dans le gros intestin, ou bien ne représentent-elles simplement que les résidus des matières alimentaires non digérées par les sucs digestifs?

Chez l'enfant, pendant la vie intra-utérine, avant que l'ingestion des aliments s'effectue, il existe des excréments dans le canal intestinal; on leur donne alors le nom de *méconium*. Le méconium est une matière molle, d'une couleur brune noirâtre, d'une odeur et d'une saveur douceâtre et fade. Examiné au microscope, on y voit beaucoup de lamelles d'épithélium, puis des globules plats ressemblant à des corpuscules sanguins décolorés, et enfin on y rencontre des lamelles nombreuses, ayant l'apparence de la cholestérine cristallisée. On en extrait une autre matière ayant les propriétés de la caséine. Voici, du reste, l'analyse du méconium par Simon.

Analyse des excréments avant la naissance.

Cholestérine.	16,00
Matière extractive et acide bilifellinique . .	14,00
Caséine	34,00
Acide bilifellinique et biline.	6,00
Biliverdine avec acide bilifellinique	4,00
Épithélium, mucus, albumine.	26,00

Analyse d'excréments d'un enfant de six jours, nourri avec le lait de sa mère.

Les excréments, à cet âge, étaient de la consistance d'une bouillie jaune, possédant l'odeur et la saveur du lait aigri. On ne remarquait plus ni débris d'épithélium ni de cholestérine, mais beaucoup de globules de matière grasse.

Matière grasse.	52
Matière colorante de la bile et graisse. . .	16
Albumine ou caséine coagulée.	18
Perte et eau	14

Analyse des excréments humains.

Sur 100 parties d'excréments humains rendus par un homme qui avait mangé une grande quantité de pain grossier avec des aliments de nature animale, l'analyse a donné à Berzélius :

Eau		75,3
Bile	0,9	5,7
Albumine	0,9	
Mat. ext. particulières	9,7	
Sels	1,2	
Résidus insolubles des aliments digérés		7,0
Matières insolubles ajoutées dans le canal intestinal, mucus, résine biliaire, graisse animale particulière		12,0

Analyse des excréments de cheval, par Ziel.

Eau	690
Résidus d'aliments	202
Amidon vert	63
Picromel avec sels	20
Matière biliaire avec extractif	17
Perte	8

Autre analyse des excréments de cheval, par Ziel.

Eau	670
Résidus d'aliments	140
Amidon vert	128
Picromel avec sels	34
Matière biliaire avec extractif	19
Perte	9

Les excréments humains contiennent constamment des butyrates alcalins.

Analyse de la bouse de vache par Zierl, Penot, Morin, Einhof.

Eau	6190	7000	6358	7500
Fibre végétale	1560	2408	2693	1410
Amidon vert avec albumine et mucus	»	»	»	830
Matières biliaires et sels	240	»	»	»
Bile indécomposée	»	160	»	»
Matière amère	»	»	74	»
Résine biliaire avec picromel	»	»	93	»
Matière biliaire avec albumine	»	160	»	»
Résine biliaire et graisse biliaire	»	152	»	»

Picromel et sels.	»	»	»	111
Matière biliaire avec extractif.	»	»	»	109
Albumine.	»	40	63	»
Sels, terre.	»	»	145	»
Sables.	110	»	»	»

Méthode d'analyse des excréments.

Berzélius a traité les excréments humains de la manière suivante. Il a d'abord délayé les matières avec de l'eau, puis filtré à travers un linge. Le liquide trouble brunâtre qui en résulte s'éclaircit au bout de quelques jours de façon à pouvoir se filtrer sur du papier. Ce liquide clair se colore fortement à l'air, et, abandonné à l'évaporation spontanée, il se recouvre peu à peu de phosphate ammoniaco-magnésien, provenant de l'ammoniaque formée par la décomposition des matières azotées et du phosphate de magnésie dissous dans les matières fécales.

La solution excrémentitielle fut évaporée en consistance sirupeuse et mélangée avec de l'alcool et un peu d'eau distillée. Le résidu, traité par l'acide sulfurique, précipita une matière brune cohérente, qui se composait surtout des matériaux de la bile. Les matières albumineuses et les lactates alcalins étaient restés indissous dans l'alcool; le mucus se déposa du liquide trouble filtré dans un linge. Les matières qui restent dans ce linge sont composées surtout par des débris d'aliments restant et des parties ligneuses, etc. Les matières excrémentitielles renferment, du reste, une combinaison insoluble de la matière biliaire avec les sécrétions du tube intestinal. Cette combinaison peut être détruite par la chaux.

Pour déterminer les sels des matières fécales, Berzélius a épuisé 93,750 gr. d'excréments par une grande quantité d'eau. La dissolution aqueuse, évaporée à sec, a laissé un résidu qui, par la calcination, a donné 0,837 gr. de cendres formées par :

Carbonate de soude (provenant du lactate) .	0,189
Chlorure de sodium.	0,216
Sulfate de soude	0,108
Phosphate de magnésie.	0,108
Phosphate de chaux	0,216
	0,837

En résumé, les phénomènes chimiques de la digestion résultent de l'action des fluides intestinaux sur les matières alimentaires.

La *salive* agit spécialement d'une manière mécanique pour favoriser l'introduction des matières alimentaires jusque dans l'estomac. Son rôle chimique est borné à la transformation des substances amidonnées en glucose.

Le *suc gastrique* n'a pas d'action chimique sur les principes gras et sur les matières amidonnées ; il n'agit d'une manière spéciale que sur les matières azotées albuminoïdes. Cette action se manifeste par deux séries de phénomènes : 1° une imbibition de la matière azotée ; 2° une dissolution de cette matière.

D'après les expériences de Schwann, la *bile* est indispensable dans l'acte de la digestion, mais on n'est pas d'accord sur la manière dont elle agit ; on peut seulement affirmer qu'une portion de la bile est absorbée, et que la bile agit sur les matières azotées dissoutes dans le suc gastrique, et les transforme en une *albumine particulière.* Cette albumine ne se coagule pas par les acides, mais se coagule par la chaleur. Les matières azotées ainsi transformées sont absorbées par les veines dans l'intestin grêle.

Les matières grasses traversent l'estomac sans éprouver de modification, passent dans le duodénum, se trouvent en contact avec la bile sans subir jusque là aucune modification. Enfin elles se trouvent en contact avec le suc pancréatique qui les modifie.

Le *suc pancréatique* a pour effet d'émulsionner instantanément les matières grasses et de les rendre absorbables par les vaisseaux chylifères : la matière grasse ainsi émulsionnée par le suc pancréatique, est absorbée par les vaisseaux chylifères et constitue le *chyle.*

Les matières amidonnées, pour être digérées, doivent être transformées en glucose : cette métamorphose s'opère surtout sous l'influenc du *suc intestinal.* Après l'action de ce dernier, les matières amidonnées sont absorbées, et il ne reste plus que les *matières excrémentitielles* qui sont expulsées de l'économie.

Nous avons vu comment les matières grasses, les matières amidonnées ou sucrées, et les matières azotées passent dans le sang et servent à la vie de l'animal.

Les boissons alcooliques, introduites dans le canal digestif, n'y subissent aucune altération ; l'alcool, absorbé par les veines, est porté dans les poumons, où il est converti en eau et en acide carbonique par l'action de l'oxigène de l'air : quelquefois il se transforme en acide acétique.

CHYLE.

Le chyle est un liquide constamment alcalin qui est puisé dans l'intestin grêle par les vaisseaux chylifères : il parcourt successivement l'appareil chylifère depuis l'intestin jusque dans la veine sous-clavière gauche où il se déverse dans le sang.

Sur le trajet de l'appareil chylifère se rencontrent des ganglions nommés *ganglions mésentériques*, qui ont une certaine influence sur la composition du chyle.

On distinguait autrefois deux espèces de chyle. L'un, nommé *chyle végétal*, qui ne se remarquait que chez les herbivores, avait l'aspect d'un liquide clair, limpide et transparent.

L'autre, qui était le *chyle animal*, se rencontrait chez les carnivores; il était formé par un liquide blanc, laiteux, d'une certaine consistance.

Actuellement, il est reconnu que la teinte opaline et blanchâtre du chyle est due uniquement à la présence de la matière grasse existant dans le chyle à l'état d'émulsion (Magendie); il n'existe donc qu'un seul chyle.

On avait cru aussi que le chyle représentait la totalité des matières alimentaires dissoutes par les procédés digestifs, et que par conséquent le chyle devait être regardé comme le liquide nutritif par excellence. Il est prouvé maintenant que la plus grande partie des matières nutritives n'est pas absorbée par les vaisseaux chylifères : toutes les matières azotées, amylacées et sucrées, sont absorbées par les veines de l'intestin; les matières grasses seules sont absorbées par les vaisseaux chylifères.

Le chyle provient généralement du canal thoracique; pour l'examiner, on doit le prendre chez un animal en pleine digestion. Le chyle qu'on obtient ainsi est limpide ou laiteux.

Le chyle, lorsqu'il est limpide, se coagule comme le sang, par l'exposition à l'air, et le liquide se divise alors en deux portions : l'une constitue le *sérum*, l'autre le *caillot*. Si ce chyle est laiteux, une couche de graisse surnage le sérum.

On a remarqué de plus que le chyle, exposé à l'air, prenait une teinte légèrement rosée à sa surface.

Emmert, le premier, a observé que le chyle présentait quelques différences, suivant qu'on l'examinait au sortir de l'intestin avant le passage à travers les ganglions mésentériques, ou suivant qu'on l'examinait plus tard dans le canal thoracique.

Le chyle, avant d'avoir traversé les ganglions mésentériques, est blanchâtre; il se coagule difficilement; son coagulum est mou, la fibrine y est peu abondante. Le chyle qui présente ces caractères ne rougit pas à l'air.

Haller évalue à 100 grammes en moyenne la quantité de chyle qui se forme journellement chez l'homme.

CARACTÈRES MICROSCOPIQUES DU CHYLE.

Le microscope permet de distinguer dans le chyle des globules de deux espèces : les globules de graisse et les globules particuliers du chyle.

Les globules de graisse apparaissent sous forme de gouttelettes plates et de petits globules arrondis ou un peu irréguliers, diaphanes, à bords obscurs, de volumes très divers.

Les globules particuliers du chyle sont, suivant M. Schultz, grenus, arrondis et peu réguliers : leur quantité augmente en raison de la diminution de la graisse ; ils sont plus abondants après le passage à travers les ganglions mésentériques. Du reste, ces globules sont semblables à ceux de la lymphe.

COMPOSITION CHIMIQUE DU CHYLE.

Nous avons dit que le chyle se coagulait comme le sang, par l'exposition à l'air, et se divisait alors en deux parties, dont l'une constitue le sérum et l'autre le caillot.

Tiedemann et Gmelin ont examiné la proportion relative du caillot et du sérum dans le chyle de différents animaux. Suivant ces chimistes, le chyle du cheval est celui qui se coagule le plus fortement : 100 parties de ce liquide donnent 1,06 à 5,65 de caillot frais, et 0,19 à 1,75 de caillot sec. Le chyle du chien se coagule plus faiblement : la quantité de caillot frais est de 1,36 à 5,75 pour 100; et celle du caillot sec de 0,17 à 0,56. Le chyle des brebis est le moins coagulable de tous ; il ne donne, pour 100 parties, que 2,56 à 4,75 de caillot frais et 0,24 à 0,82 de caillot sec. Le liquide contenu dans le canal thoracique des animaux à jeun se coagule d'une manière plus complète et contient plus de caillot frais et sec que le chyle des animaux nourris avec profusion : le caillot du chyle des chevaux à jeun est de 1,00 à 1,75 pour 100, et celui des chevaux nourris d'avoine de 0,19 à 0,78 seulement.

D'après les mêmes chimistes, la quantité de parties solides tenues en dissolution dans le sérum du chyle est très variable. Le sérum desséché provenant du liquide contenu dans le canal thoracique d'animaux tués à jeun contenait plus d'albumine et de ptyaline, mais moins d'osmazôme et plus de graisse que celui des animaux qui avaient pris de la nourriture en abondance. Gmelin a trouvé dans le sérum du cheval :

Graisse brune.	15,47
Graisse jaune	6,35
Osmazôme, acétate de soude, chlorure de sodium cristallisé en octaèdres, sans doute à cause de la présence d'une matière animale.	16,02
Matière soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool, avec carbonate de soude et très peu de phosphate de soude.	2,76
Albumine.	55,25
Carbonate et un peu de phosphate de chaux obtenus par la combustion de l'albumine	2,76
	98,61

En général, on ne retrouve, dans le chyle, aucune trace des matières

qui ont servi à l'alimentation des animaux : seulement, après l'usage du beurre, ce liquide était fort riche en graisse, et après celui de l'amidon on découvrit du sucre dans le chyle d'un chien.

Rees, ayant eu l'occasion d'analyser le contenu du canal thoracique d'un homme, une heure et demie après la mort par submersion, le trouva composé de : Eau, 90,48 ; albumine, avec traces de fibrine, 7,08 ; extrait aqueux, 0,56 ; extrait alcoolique, 0,52 ; chlorure de potassium, carbonate, sulfate et traces de phosphate de potasse avec oxide de fer, 0,44 ; matières grasses, 0,92. Les matières grasses avaient le même caractère que celles du sang, seulement elles ne contenaient pas de phosphore ; la cendre de l'extrait aqueux contenait du fer, celle de l'extrait alcoolique donnait plus de carbonate de soude que le sang.

On doit aussi à F. Simon l'analyse du chyle de trois chevaux nourris, le premier avec des pois, les deux autres avec de l'avoine :

	I.	II.	III.
Eau	940,670	928,000	916,000
Graisse	1,186	10,010	0,900
Albumine	42,717	46,430	60,530
Fibrine	0,440	0,805	0,900
Hématosine	0,474	traces	5,691
Matières extractives et ptyaline	8,300	5,320	5,265
Chlorhydrate et lactate de soude avec traces de sels de chaux	—	7,300	6,700
Sulfate et phosphate de chaux avec traces d'oxide de fer	—	1,100	0,850

Nasse donne, pour l'analyse du chyle du chat :

Eau	905,7
Principes solides	94,3
Fibrine	1,3
Matière grasse	32,7
Albumine, globules semblables à ceux du sang et matière extractive	48,9
Chlorure de sodium	7,1
Autres sels solubles	2,3
Fer	des traces
Sels terreux	2,0

LYMPHE.

La lymphe est le liquide contenu dans les vaisseaux lymphatiques ; elle a un grand rapport avec le chyle. Ces deux liquides contiennent de l'albumine et de la fibrine à l'état de dissolution ; mais la lymphe paraît contenir une quantité de graisse bien moins considérable.

Rees a donné l'analyse comparative du chyle et de la lymphe d'un jeune âne qui avait été nourri de haricots et d'avoine :

Eau.	90,237	96,536
Albumine.	3,516	1,200
Fibrine.	0,370	0,120
Extrait soluble dans l'eau et l'alcool.	0,332	1,310
Extrait soluble dans l'eau seulement.	1,233	0,240
Graisse.	3,601	traces
Sels et traces d'oxide de fer.	0,711	0,585
	100,000	100,000

MM. Marchand et Colberg ont analysé la lymphe de l'homme ; ils y ont trouvé :

Eau.	96,926
Fibrine.	0,520
Albumine.	0,434
Osmazôme et perte.	0,312
Huile grasse.	1,544
Graisse cristalline.	
Chlorure de sodium.	
Chlorure de potassium.	
Carbonates et lactates alcalins.	
Sulfate de chaux.	
Phosphates de chaux et oxide alcalin.	
	100,000

RESPIRATION.

Chez les mammifères et les oiseaux, le sang, revenant de toutes les parties du corps, rentre dans l'oreillette et le ventricule droits ; puis il est lancé du ventricule droit dans l'artère pulmonaire, et de là dans le poumon, où il subit des changements chimiques qui constituent la respiration ou l'hématose ; ensuite il est emporté par les veines pulmonaires, qui le reportent dans les cavités gauches du cœur, d'où il retourne dans toutes les parties du corps.

Le sang des cavités droites, ou *sang veineux*, et le sang des cavités gauches, ou *sang artériel*, diffèrent l'un de l'autre par suite des changements que l'acte respiratoire a produits sur certains éléments du sang au moment de son passage dans le poumon.

Les phénomènes chimiques de la respiration doivent être étudiés dans les modifications que le sang subit en traversant le poumon et dans les modifications que l'air éprouve par son contact avec le sang.

On sait que les cellules pulmonaires permettent l'endosmose des gaz, et

par suite de l'oxigène de l'air, qui, en se dissolvant dans le sang, expulse l'acide carbonique que le sang contient.

Laplace et Lavoisier avaient comparé le phénomène de la respiration à une combustion dans laquelle l'oxigène de l'air, se combinant au carbone du sang, produirait de l'acide carbonique avec dégagement de chaleur. Plus tard, Lagrange démontra que l'oxigène ne se combinait pas directement dans le poumon avec le carbone du sang, mais qu'il se dissolvait simplement dans le sang et déplaçait une certaine quantité d'acide carbonique qui est exhalé avec l'air par la respiration. Dans cette théorie, on admet que le sang dissout une certaine quantité d'oxigène qui est emportée par le sang artériel, et qui, arrivée dans les dernières ramifications des vaisseaux capillaires, forme avec les substances contenues dans le sang des composés qui finissent par se changer en eau et en acide carbonique : ce dernier passe dans le torrent circulatoire.

Le sang contient donc de l'acide carbonique et de l'oxigène ; on y trouve encore de l'azote.

D'après Magnus, il n'y a pas moins de gaz dissous dans le sang veineux que dans le sang artériel.

Quantités de gaz existant dans les deux sangs d'après Magnus.

Sang artériel d'un cheval . . .	125 cc	donnèrent	9,8 de gaz	5,4 acide carbonique. 1,9 oxigène. 2,5 azote.
Sang veineux du même cheval.	205	—	12,2 —	8,8 acide carbonique. 2,3 oxigène. 1,1 azote.
Même sang	195	—	14,2 —	10,0 acide carbonique. 2,5 oxigène, 1,7 azote.
Sang artériel d'un cheval. . .	130	—	16,3 —	10,7 acide carbonique. 4,1 oxigène. 1,5 azote.
Même sang.	122	—	10,2 —	7,0 acide carbonique. 2,2 oxigène. 1,0 azote.
Sang veineux du même cheval.	170	—	18,9 —	12,4 acide carbonique. 2,5 oxigène. 4,0 azote.
Sang artériel de veau.	123	—	14,5 —	9,4 acide carbonique. 3,5 oxigène, 1,6 azote.
Même sang.	108	—	12,6 —	7,0 acide carbonique. 3,0 oxigène. 2,6 azote.

Sang veineux du même veau.	gr. 153 donnèrent 13,3 de gaz	10,2 acide carbonique. 1,8 oxigène. 1,5 azote.
Le même.	140 — 7,7 —	6,1 acide carbonique. 1,0 oxigène. 0,6 azote.

On a cru jusque dans ces derniers temps qu'il existait un rapport constant entre la quantité d'acide carbonique produit et la quantité d'oxigène dissous dans le sang, et l'on admettait que la quantité d'acide carbonique était un peu inférieure à la quantité d'oxigène disparue, parce qu'une partie de l'oxigène avait été employée pour faire de l'eau.

MM. Regnault et Reiset pensent que cette opinion ne saurait être absolue, car ils ont trouvé tantôt plus, tantôt moins d'acide carbonique exhalé par le poumon que d'oxigène enlevé à l'air. Ces différences tiendraient aux conditions de l'alimentation.

MM. Despretz et Dulong ont reconnu qu'il y avait également exhalation d'azote dans l'acte respiratoire, et que la quantité de ce gaz exhalée s'élevait au quart de la quantité d'oxigène abandonnée par l'air. Suivant MM. Regnault et Reiset, elle ne dépasserait pas $\frac{1}{100}$. La respiration chez les mammifères et chez l'homme est localisée dans le poumon. D'après les observations de MM. Baudrimont et Martin Saint-Ange, on pouvait penser que l'air subissait par son contact avec la peau certaines modifications analogues à celles que l'air éprouve par la respiration. Les recherches récentes de MM. Regnault et Reiset tendraient à prouver qu'il n'en est pas ainsi. Cependant lorsque le sang ne traverse que partiellement les poumons ou l'appareil respiratoire, comme cela a lieu chez les reptiles, la respiration cutanée paraît exister. Chez les oiseaux, où les phénomènes de la respiration sont beaucoup plus actifs, la respiration par la peau n'existe pas; mais l'air est mis en contact avec le sang non seulement dans les poumons, mais aussi dans des cavités séreuses où il éprouve les phénomènes chimiques de la respiration.

L'oxigène est la partie essentiellement respirable de l'air atmosphérique; cependant, à l'état pur, il paraît moins propre à la respiration que son mélange avec l'azote dans les proportions qui constituent l'air atmosphérique.

Si nous examinons l'action des différents gaz sur la respiration, nous voyons qu'ils peuvent être classés en quatre catégories.

1° Les gaz qui entretiennent le travail chimique de la respiration (oxigène, protoxide d'azote);

2° Les gaz qui n'ont aucune action délétère et qui ne déterminent la mort que par l'absence du seul gaz propre à alimenter la vie (azote, hydrogène);

3° Les gaz qui ont une action délétère sur l'économie (hydrogène car-

boné, hydrogène phosphoré, sulfuré, arsénié, oxide de carbone, acide carbonique);

4° Enfin les gaz qui produisent de l'irritation dans les organes de la respiration et provoquent la toux (tous les gaz acides, excepté l'acide carbonique ; le chlore, le bioxyde d'azote, l'acide fluoborique, l'acide fluosilicique et l'ammoniaque).

URINE.

La sécrétion urinaire s'exerce au moyen des reins, qui séparent du sang un certain nombre de corps qui sont éliminés par cette voie.

On sait que les urines varient, sous le rapport physiologique, suivant le genre d'alimentation ; aussi a-t-on distingué les urines en urines d'herbivores et en urines de carnivores.

Chez les herbivores, les urines tiennent en suspension du carbonate de chaux et du carbonate de magnésie, tandis que, chez les carnivores, elles sont acides, claires et contiennent beaucoup d'urée.

Toutes les variétés d'urine, considérées au point de vue physiologique, peuvent être ramenées à des conditions de fixité bien déterminées. Chez tous les animaux privés de nourriture, les urines sont identiques chimiquement et physiquement ; c'est donc l'alimentation qui change la nature des urines. Le rapport de l'urine avec l'alimentation de l'animal est connu depuis longtemps. M. Chevreul avait vu que des chiens nourris exclusivement avec du sucre rendaient des urines semblables a celles des animaux herbivores. Lorsque l'animal est à jeun, on peut le considérer comme carnivore; car alors il se nourrit de sa propre substance et ses urines présentent tous les caractères de l'urine des carnivores.

Sous le rapport physique, l'urine se présente sous beaucoup de formes. Chez certains reptiles, les ophidiens par exemple, l'urine est solide, et ces reptiles rendent des calculs d'acide urique; chez d'autres, les batraciens, elle est très liquide et contient à peine des traces d'urée. Chez les oiseaux et les poissons, il n'y a pas d'appareil particulier pour la sortie de l'urine, qui est évacuée avec les excréments.

La quantité d'urine évacuée ne peut être soumise à aucune appréciation fixe ; elle peut être augmentée ou diminuée par un certain nombre de conditions physiologiques. La sécrétion urinaire augmente quand la transpiration cutanée et pulmonaire diminue, tandis qu'elle diminue quand la transpiration augmente. Ainsi elle augmente en hiver et elle diminue en été. Il en résulte que, chez les individus des pays chauds, les reins fonctionnent peu, tandis que, dans les pays froids, les reins fonctionnent beaucoup; aussi les maladies de la peau sont fréquentes dans les pays chauds, et les maladies des reins se constatent surtout dans les pays froids.

L'injection des substances liquides augmente en général la sécrétion de l'urine. L'injection de certaines substances particulières, dites *diurétiques*, qui accélèrent la circulation, déterminent une augmentation de sécrétion. D'autres diminuent cette sécrétion. Les cantharides diminuent la sécrétion et agissent d'une manière particulière en faisant passer l'albumine dans les urines.

Les sels qui sont éliminés par les urines activent aussi pour la plupart la sécrétion de ce liquide.

D'après M. Rayer, le minimum d'urine rendu par l'homme en vingt-quatre heures est de 656 gr. et le maximum de 1656 gr.

L'urine, dans les conditions ordinaires chez l'homme, est un liquide clair, d'un couleur ambrée, d'une densité moyenne de 1,018. L'urine peut varier suivant le moment où elle a été sécrétée.

Aussitôt après le repos, elle est plus aqueuse et moins dense.

L'urine rendue le matin est moins aqueuse et chargée d'une plus grande quantité de sels.

Chez les enfants, l'urine présente une densité très faible, contient beaucoup d'eau, très peu d'urée et de sels.

Au bout de quelques jours, l'urine acquiert une odeur ammoniacale, réagit à la manière des alcalis et se couvre d'une pellicule mucilagineuse, blanche, et laisse déposer de petits cristaux blancs de phosphate ammoniaco-magnésien.

COMPOSITION CHIMIQUE DE L'URINE.

La composition chimique de l'urine à l'état normal a été déterminée par un grand nombre de chimistes, et, dans ces derniers temps, l'urine de l'homme a été analysée par MM. Lecanu et Becquerel.

Suivant M. Lecanu, pour retirer l'urée contenue dans l'urine, on fait concentrer cette urine, on la traite par l'alcool, qui dissout l'urée et précipite l'acide urique, les urates et les sels inorganiques. On fait ensuite passer l'urée à l'état d'azotate et on la dose à cet état. On peut encore doser l'urée par l'azotite acide de mercure.

Pour obtenir l'acide urique, on prend le résidu du traitement de l'urée par l'alcool; on y ajoute de l'acide chlorhydrique pur; les sels se dissolvent, et l'acide urique reste en suspension; on filtre. L'acide urique reste sur le filtre et peut être pesé après avoir été desséché.

On obtient les sels de l'urine par la calcination dans un creuset de platine, et on les dose ensuite chacun séparément par les méthodes ordinaires.

Composition moyenne de l'urine chez l'homme et chez la femme, par M. A. Becquerel.

ÉLÉMENTS CHIMIQUES CONTENUS DANS L'URINE.	HOMME.		FEMME.		MOYENNE GÉNÉRALE.	
	Urine des 24 heures.	Composition sur 1000.	Urine des 24 heures.	Composition sur 1000.	Urine des 24 heures.	Composition sur 1000.
Quantités d'urine	1267,3	1000	1371,7	1000	1319,8	1000
Densité	1018,900	»	1015,120	»	1017,010	»
Eau	1227,779	968,815	1337,489	975,052	1282,634	971,935
Matières autres que l'eau et données par l'évaporation directe	39,521	31,185	34,211	24,948	36,866	28,066
Urine	17,537	13.838	15,582	10,366	16,555	12,102
Acide urique	0,495	0,391	0,557	0,406	0,526	0,398
Sels frais et indécomposables à la température rouge. Chlorures, Sulfates, Phosphates (de chaux, de soude, de potasse, de magnésie)	9,751	1,695	8,426	6,143	(*) 9,089	(**) 6,919
Matières organiques qu'on ne peut isoler et doser séparément. (Acide lactique, Lactate d'ammoniaque, Matières colorantes, Matières extractives, Chlorhydrate d'ammoniaque)	11,738	9,261	9,655	8,033	10,696	8,647

Composition des sels fixés sur l'émission de 24 heures et sur 1000 parties d'urine.

(*) Urine des 24 heures.

Somme	9,089
Chlore	0,659
Acide sulfurique	1,123
Acide phosphorique	0,417
Potasse	1,708
Bases alcalines et terreuses (Soude, Chaux, Magnésie)	5,181

(**) Composition sur 1000.

Somme	6,919
Chlore	0,502
Acide sulfurique	0,855
Acide phosphorique	0,317
Potasse	1,300
Bases alcalines et terreuses (Soude, Chaux, Magnésie)	3,944

Nous allons examiner successivement les variations que les principes existants dans l'urine peuvent subir à l'état normal et les influences sous lesquelles ces variations se produisent.

La quantité d'eau contenue dans les urines est très considérable. D'après M. Becquerel, l'homme rend en moyenne 1228 gr. d'eau en vingt-quatre heures, et la femme 1337.

L'urée et l'acide urique proviennent des matières azotées de l'alimentation des animaux; ils se forment dans le sang et sont éliminés par les urines.

Une alimentation animale abondante augmente la quantité d'acide urique. Aussi fait-on disparaître l'acide urique dans les urines en donnant à l'homme ou aux animaux des aliments végétaux. Ainsi, dans la gravelle urique, on fait usage constamment d'aliments végétaux.

L'urée existe en très grande proportion chez les animaux à jeun ou nourris avec de la viande. Chez les herbivores, elle est en très faible proportion. Les herbivores contiennent un élément qui n'existe pas chez les carnivores en général : c'est l'acide hippurique.

Lorsqu'on enlève les reins, l'urée ne peut plus trouver issue par les voies urinaires; alors elle s'échappe de l'économie par d'autres sécrétions, et surtout par les sécrétions intestinales, sous forme de sels ammoniacaux, et ce n'est que dans les derniers temps de la vie des animaux, lorsque l'urée ne peut plus être évacuée, que ce principe s'accumule dans le sang et peut y être retrouvé.

Les carbonates existent dans les urines alcalines.

Dans les urines des animaux à jeun ou des carnivores, il n'existe pas de carbonate. En général, on fait disparaître les carbonates par des aliments azotés.

Les phosphates se rencontrent dans les urines acides des animaux carnivores; ils y existent à l'état de phosphate acide et disparaissent de l'urine sous l'influence du régime végétal.

L'urine contient, suivant M. Liebig, de la créatine et de la créatinine.

M. Wahler vient de signaler la présence de l'allantoïne dans l'urine des jeunes veaux.

URINE A L'ÉTAT PATHOLOGIQUE.

Les maladies peuvent apporter dans l'urine des changements qui se rapportent soit à son état physique, soit à son état chimique.

Sous le rapport physique, l'urine peut varier de densité, de couleur, de consistance et de transparence.

La densité minimum, suivant M. Rayer, est de 1,001 dans la polydipsie ; d'après le même observateur, la densité maximum serait de 1,040, et aurait été observée par lui dans le diabètès sucré. L'urine peut prendre une couleur très foncée et rougeâtre dans quelques maladies:

dans le rhumatisme aigu, par exemple ; dans d'autres cas, elle peut être entièrement décolorée, comme dans les affections nerveuses et la migraine en particulier. Le passage du sang dans l'hématurie, le passage de sa matière colorante, avec une certaine quantité d'albumine dans plusieurs maladies, rendent l'urine rouge ou rougeâtre. La quantité d'urine évacuée augmente dans la polydipsie et le diabétès : elle diminue dans la fièvre et les maladies du foie. L'état morbide peut avoir de l'influence sur la quantité d'eau évacuée par les urines : pour déterminer cette quantité d'eau, il faut évaporer un poids donné de cette urine, l'aréomètre pouvant donner à cet égard des indications trompeuses; car la pesanteur de l'urine n'est pas toujours en rapport avec la quantité de sels qu'elle contient, et peut être augmentée par certains principes accidentels, tels que le sucre, l'albumine, etc. La proportion d'eau augmente dans la polydipsie et dans le diabétès; sous certaines influences morbides, la proportion d'eau peut diminuer, soit par l'augmentation des autres principes constituants de l'urine, soit par la présence de principes accidentels ; la quantité d'eau évacuée diminue dans la fièvre.

Les principes solides de l'urine croissent dans une proportion très grande dans le diabétès; l'urée diminue dans certaines affections nerveuses : l'acide urique augmente dans la goutte et disparaît souvent dans le diabétès sucré.

Outre ces principes, l'urine peut contenir différentes substances qui proviennent d'une cause anormale, telles que les principes constituants du sang, du chyle et de la bile, la caséine, le glucose, le carbonate d'ammoniaque, l'oxalate de chaux, la cystine, etc.

Le glucose se rencontre dans l'urine diabétique.

Analyses d'urines diabétiques par MM. Simon et Bouchardat.

	Simon.		Bouchardat.
	I.	II.	I.
Densité	1,018	1,016	»
Eau	957,00	960,00	837,58
Matériaux solides	43,00	40,00	162,42
Urée	traces	7,99	8,27
Acide urique	traces	traces	»
Sucre	39,80	25,00	134,42
Extrait alcoolique. / Extrait aqueux	2,10	6,50	5,27
Sels			8,69
Phosphates et mucus	0,52	0,80	0,24
Albumine	traces	traces	»
Oxide de fer	»	»	0,14

COMPOSITION DE L'URINE CHEZ LES ANIMAUX.

L'urine, étudiée dans tous les animaux, présente des différences notables. Chez les mammifères carnivores, elle se rapproche beaucoup de celle de l'homme, et contient :

Eau		846,1
Urée, extrait alcoolique et acide lactique	132,2	153,9
Acide urique	0,22	
Mucus	5,1	
Sulfate de potasse	1,2	
Sel ammoniac avec un peu de chlorure de sodium	1,16	
Phosphates terreux	1,76	
Phosphate de potasse et de soude	8,02	
Phosphate d'ammoniaque	1,02	
Lactate de potasse	3,30	
	153,98	1000,0

Chez les mammifères herbivores, l'urine contient de l'urée; mais au lieu d'acide urique, on y trouve de l'acide hippurique.

M. de Bibra a analysé l'urine de cheval qui contenait :

Eau	885,09	912,84
Matière extractive soluble dans l'eau	21,32	19,25
— — — dans l'alcool	25,50	18,26
Sels solubles dans l'eau	23.40	40,00
Sels insolubles dans l'eau	17,80	
Urée	12,44	8,46
Acide hippurique	12,60	1,23
Mucus	0,05	0.06
	1000,00	1000,00

MM. John et Lassaigne ont analysé l'urine de cheval diabétique et y ont trouvé :

	M. John.	M. Lassaigne.
Eau	948,50	980,0
Extrait aqueux et alcoolique	33,30	15,0
Urée	33,30	
Mucus avec un peu de carbonate de chaux	0,80	
Acide hippurique	1,40	
Chlorure de potassium	traces	
Urates de chaux et de potasse	0,14	
Phosphate de chaux	0,70	
Carbonates de chaux et de magnésie	3,92	
Oxides de fer et de manganèse	traces	
Sulfates, phosphates et chlorures alcalins	11,40	
Sulfate de potasse	»	5,0
	1000,00	1000,00

L'urine de bœuf a été analysée par MM. Sprengel et de Bibra.

Analyse de M. Sprengel.

Eau	928,2
Urée	40,00
Albumine	0,10
Mucus	1,90
Acide benzoïque	0,90
Acide lactique	5,16
Acide carbonique	2,50
Potasse	6,64
Soude	5,54
Silice	0,36
Alumine	0,04
Oxide de manganèse	0,01
Chaux	0,65
Magnésie	0,36
Chlore à l'état de chlorure	2,72
Acide sulfurique	4,05
Phosphore à l'état de phosphate	0,70
	1000,00

Analyse de de Bibra.

	I.	II.
Eau	912,01	925,10
Matières extractives solubles dans l'eau	22,48	16,43
Matières insolubles dans l'alcool	14,21	10,20
Sels solubles dans l'eau	24,42	25,77
Sels insolubles	1,50	2,22
Urée	19,76	10,22
Acide hippurique	3,55	12,00
Mucus	0,07	0,06
	1000,00	1000,00

URINE DES HERBIVORES PAR M. BOUSSINGAULT.

Urine d'un porc nourri avec des pommes de terre.

Urée.
Bicarbonate de potasse.
Carbonate de magnésie.
Carbonate de chaux.
Sulfate de potasse.
Phosphate de potasse.
Chlorure de sodium.
Lactate alcalin.
Acide hippurique.
Silice.
Eau et matières organiques indéterminées.

Urine d'une vache nourrie avec du regain et des pommes de terre.

Urée.	Sulfate de potasse.
Hippurate de potasse.	Chlorure de sodium.
Lactate de potasse.	Silice.
Bicarbonate de potasse.	Acide phosphorique.
Carbonate de magnésie.	Eau et matières indéterminées.
Carbonate de chaux.	

Urine d'un cheval nourri avec du trèfle vert et de l'avoine.

Urée.	Carbonate de magnésie.
Hippurate de potasse.	Sulfate de potasse.
Lactate de potasse.	Chlorure de sodium.
Lactate de soude.	Silice.
Bicarbonate de potasse.	Phosphates.
Carbonate de chaux.	Eau et matières indéterminées.

CALCULS URINAIRES.

L'urine laisse déposer dans la vessie des substances solides cristallines qui portent le nom de *calculs urinaires*. Ils se composent ordinairement d'acide urique, d'urate d'ammoniaque, de phosphate de chaux, de phosphate ammoniaco-magnésien, et d'oxalate de chaux.

Les calculs de cystine et d'oxide xanthique sont rares.

Il est souvent important pour le médecin de déterminer la nature chimique de ces calculs.

Les *calculs d'acide urique*, qui sont les plus communs, se reconnaissent à leur solubilité dans l'acide azotique, et à la coloration rose qui se produit en évaporant cette dissolution, et en exposant le résidu à l'influence de vapeurs ammoniacales.

Les *calculs d'urate d'ammoniaque* présentent d'abord les caractères de l'acide urique et dégagent en outre de l'ammoniaque, lorsqu'on les traite par la potasse.

Les *calculs de phosphate de chaux* se dissolvent sans effervescence dans les acides; cette dissolution, traitée par du perchlorure de fer et d'ammoniaque, donne naissance à un dépôt de phosphate de fer, et il reste dans la liqueur de la chaux, dont on peut reconnaître la présence au moyen de l'oxalate d'ammoniaque.

Les *calculs de phosphate ammoniaco-magnésien* se dissolvent facilement dans les acides; on peut précipiter l'acide phosphorique de cette dissolution au moyen du perchlorure de fer et de l'ammoniaque; il reste alors un sel de magnésie qui ne précipite pas par le carbonate d'ammoniaque en présence du sel ammoniac, et qui donne, avec le phosphate de soude ammoniacal, un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien. Ce sel

est ordinairement mélangé dans les calculs au phosphate de chaux.

Les *calculs d'oxalate de chaux* (calculs muraux) donnent, lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique concentré, de l'oxide de carbone bien reconnaissable à sa flamme bleue; ils sont de plus solubles dans l'acide azotique et présentent alors tous les caractères des sels de chaux.

Les *calculs de cystine* sont reconnaissables à l'odeur alliacée qu'ils donnent quand on les jette sur des charbons. Il est facile, en outre, de reconnaître la présence du soufre dans la cystine, au moyen des réactifs.

PEAU.

La peau est l'enveloppe extérieure du corps. Soumise à une ébullition prolongée, elle se résout tout entière, ou du moins pour la plus grande partie, en gélatine. Elle est recouverte d'un épiderme résistant qui, d'après Scheerer, a pour composition :

Carbone	50,34
Hydrogène	6,81
Azote	17,22
Oxigène } Soufre }	25,63

L'enveloppe extérieure peut, dans certains cas, devenir dure et former les écailles, les élytres, les coquilles, etc.

Les élytres des hannetons et l'enveloppe solide des crabes contiennent une matière particulière qui, suivant M. Schmidt, caractérise l'enveloppe extérieure de presque tous les articulés, et qui a reçu le nom de *chitine*.

La peau contient deux espèces de glandes : les *glandes sudorifères*, qui sécrètent la *sueur*, et les *glandes sébacées*.

La sueur est un liquide acide qui, suivant Anselmino, a pour composition :

Matières insolubles dans l'eau, consistant pour la plupart en sels calcaires	2
Matière animale soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et sulfates	21
Matières solubles dans l'alcool aqueux (chlorure de sodium et osmazôme)	48
Matières solubles dans l'alcool anhydre (osmazôme, acide lactique et lactates)	29
	100

D'après Berzélius, la sueur contient encore du chlorhydrate et du lactate d'ammoniaque. Anselmino a trouvé dans les cendres de la sueur, des carbonates, des sulfates et des phosphates de potasse et de soude; du chlorure de sodium, du phosphate et du carbonate de chaux, et des traces d'oxide de fer.

La peau contient en outre des bulbes dépendant du système nerveux

et qui donnent naissance à des productions de diverses natures, telles que les cheveux, les poils, les cornes, les plumes et les dents.

Cheveux, *poils*. La composition des cheveux a été examinée successivement par Vauquelin et Van Laer.

D'après Vauquelin, les cheveux noirs contiennent :

1° Une matière animale qui en forme la plus grande partie ;

2° Une huile blanche concrète en petite quantité ;

3° Une autre huile grise verdâtre plus abondante ;

4° Du fer dont l'état est incertain dans les cheveux ;

5° De petites quantités d'oxide de manganèse ;

6° Du phosphate de chaux ;

7° Du carbonate de chaux en très petite quantité ;

8° De la silice en quantité notable ;

9° Une quantité notable de soufre ;

Les cheveux rouges ne diffèrent des cheveux noirs qu'en ce qu'ils contiennent une huile rouge au lieu d'une huile grise verdâtre, et les cheveux blancs en ce que l'huile n'est presque pas colorée et qu'ils contiennent du phosphate de magnésie qui ne se retrouve pas dans les autres.

D'après Van Laer, les cheveux contiennent :

Carbone	49,777
Hydrogène	6,369
Azote	17,140
Oxigène, Soufre	26,723

Le même chimiste a déterminé la quantité de soufre que contiennent les différentes espèces de cheveux, et il a trouvé :

Cheveux bruns	4,98 à 5,44	p. 100 de soufre.		
Cheveux noirs	4,85	5,22	—	—
Cheveux rouges	5,02		—	—
Cheveux gris	4,63	4,95	—	—
Moyenne	5 p. 100.			

Les cheveux laissent par la calcination une certaine quantité de cendres qui a été examinée par Van Laer :

	Cendres sur 1000 parties.	Matières solubles.	Oxide de fer.	Sels terreux.
Cheveux bruns	0,54	0,17	0,058	0,312
	1,10	0,51	0390	0,200
	0,32	»	»	»
Cheveux noirs	1,02	0,29	0,214	0,516
	1,15	»	»	»
Cheveux rouges	1,30	0,93	0,170	0,200
	0,54	0,27	0,270	0,000
	1,85	»	»	»

Cendres sur 1000 parties.		Matières.	Oxide de fer.	Sels terreux.
Cheveux gris	1,00	0,24	0,232	0,528
	0,75	»	»	»

Laine. D'après M. Chevreul, la laine de mérinos brute séchée à 100° contient :

Matière terreuse, qui se dépose dans l'eau, avec laquelle on la lave.	26.06
Suint de laine, soluble dans l'eau froide	32,74
Graisses particulières (stéarérine et élaérine)	8,57
Matières terreuses, fixées par la graisse	1,40
Laine proprement dite.	31,23

Cornes, ongles, griffes, sabots. Les cornes et les ongles ont été examinés par MM. Scheerer et Tilanus, qui ont trouvé pour leur composition en centièmes :

	Cornes de vache (Tilanus).		Ongles (Scheerer).	Corne de buffle (Scheerer).
Carbone . . .	50,80	50,94	51,089	51,40
Hydrogène. .	6,77	6,65	6,824	6,779
Oxigène . . .	23,48	23,48	25,186	24,397
Soufre	2,65	2,65		
Azote.	16,30	16,80	16,901	17,284

Plumes. Les plumes se composent de deux parties : la barbe et le tuyau. Leur analyse a donné à M. Scheerer :

	Barbe de plume.	Tuyau de plume.
Carbone . . .	52,470	52,427
Hydrogène. .	7,110	7,213
Azote	17,682	17,893
Oxigène / Soufre . .	22,438	22,467

Les cendres de plumes contiennent une grande quantité de silice.

Dents, fanons. Berzélius a examiné la composition chimique des dents : il a trouvé que l'*émail* contient moins de matière animale que la substance osseuse proprement dite ou ivoire.

	Émail.	Ivoire.
Matière animale.	»	28.0
Phosphate de chaux et fluorure de calcium.	88,5	64,3
Carbonate de chaux.	8,0	5,3
Phosphate de magnésie	1,5	1,»
Soude avec un peu de chlorure de sodium.	»	1,4
Alcali, eau et substance animale	»	»
	100	100

M. Fauré a trouvé dans les fanons de baleine :

Mucus animal soluble dans l'eau bouillante et contenant un peu de gélatine	8,70
Mucus animal dissous par la soude caustique	80,80
Matière grasse	3,70
Chlorures de calcium et de sodium	1,90
Sulfates de soude et de magnésie	1,10
Phosphate de chaux, soufre, oxide de fer, silice	1,10
Perte	2,70
	100,00

Composition des dents des animaux par M. Lassaigne.

Dents	Matière organique.	Phosphate de chaux.	Carbonate de chaux.
d'un enfant d'un jour	35	51	14
d'un enfant de six ans	28,57	60,01	11,42
d'un homme adulte	29	61	10
d'un vieillard de 81 ans	33	66	1
d'une momie d'Égypte	29	55,5	15,5
Dents de devant d'un lapin	31,2	59,5	9,3
Molaires d'un lapin	28,5	63,7	7,8
Molaires de sanglier	29,4	63	6,8
Défenses de sanglier	26,8	69	4,2
Défenses d'hippopotame	25,1	72	2,9
Molaires de cheval	29,1	62	0,9
Dents de devant de cheval	31,8	58,3	10
Dents de devant du bœuf	28,6	64	8
Dents d'orycterope	27,3	65,9	6,8
Dents de gavial	30,3	61,6	8,1
Dents de couleuvre à collier	30	76,3	3,7
Crochets à venin de la vipère	21	73,8	5,2
Dents de carpe	35	49	16
Dents de requin	33,5	52,6	13,8

MEMBRANES MUQUEUSES.

Les membranes muqueuses paraissent entièrement différentes de la peau au point de vue chimique. D'après Berzélius, elles ne donnent pas de gélatine par la coction et sont tout à fait insolubles dans l'eau : elles sont recouvertes d'une membrane qui a reçu le nom d'*épithélium*, et elles sécrètent du mucus :

D'après Gorup-Besanez, l'épithélium contient :

Carbone	51,53
Hydrogène	7,03
Azote	16,64

Oxigène	22,32
Soufre	2,48

L'analyse du mucus a donné à Scheerer :

Carbone	52,41
Hydrogène	6,97
Azote	12,82
Oxigène } Soufre }	27,80

CHAIR MUSCULAIRE.

La chair musculaire est constituée principalement par de la fibrine, mais elle contient en outre différents principes qui sont interposés entre les fibres du muscle; parmi ces principes, nous citerons la *créatine*, l'*acide inosique* et l'*acide lactique*.

MM. Berzélius et Braconnot ont analysé la chair musculaire du bœuf.

		Berzélius.	Braconnot.
Fibre charnue, vaisseaux, nerfs	15,8	17,70	18,18
Tissu cellulaire réduit en colle par la coction	1,9		
Albumine soluble et fibrine		2,20	2,70
Extrait alcoolique avec sels		1,80	1,94
Extrait aqueux avec sels		1,05	0,15
Phosphate de chaux contenant de l'albumine		0,08	
Eau (et perte)		77,17	77,03

M. Grégory a déterminé la quantité de créatine contenue dans la chair musculaire de plusieurs espèces animales et a trouvé pour 100 de chair musculaire :

	Créatine.	
Chair musculaire de poule	3,21	2,9
— — du cœur de bœuf	1,37	51,418
— — de la morue	0,935	
— — du pigeon	0,825	
— — de la raie	0,607	

M. Liebig a trouvé :

Chair musculaire du cheval	0,72
— — du bœuf	0,697

OS.

Les os sont des parties solides qui servent à soutenir les parties molles du corps : ils augmentent en longueur et en grosseur avec l'âge de l'animal.

D'après M. Flourens, les os s'accroissent en grosseur par couches superposées, et en longueur par couches juxtaposées : le canal médullaire s'agrandit par la résorption des couches internes de l'os, et les têtes des os sont successivement formées et résorbées pour être réformées, et ainsi de suite.

Les os se composent essentiellement d'une partie inorganique et d'un tissu organique : à l'extérieur, ils sont recouverts par le *périoste*.

M. Berzélius a analysé les os à l'état normal et a trouvé :

Cartilage complétement soluble dans l'eau .	32,17	33,30
Vaisseaux	1,13	
Phosphate de chaux basique avec un peu de fluorure de calcium	53,04	57,35
Carbonate de chaux	11,30	3,85
Phosphate de magnésie.	1,16	2,05
Soude avec très peu de chlorure de sodium.	1,20	3,45
	100,00	100,00

Suivant Schreger, la proportion des principes inorganiques des os est de moitié du poids de l'os chez l'enfant, des quatre cinquièmes chez l'adulte et des sept huitièmes chez les vieillards.

M. Rees a examiné comparativement la matière inorganique et la matière organique contenue dans les os d'un homme adulte et dans ceux d'un enfant nouveau-né.

	Os d'un homme adulte.		Os d'un enfant nouveau-né.	
	Matière inorganique.	Matière organique.	Matière inorganique.	Matière organique.
Tibia. . . .	60,01	39,99	56,52	43,48
Fémur. . .	62,02	37,51	57,51	42,49
Humérus. .	63,02	26,98	58,08	41,92
Péroné. . .	60,02	39,98	56,00	44,00
Cubitus. . .	60,50	39,50	57,59	42,41
Radius. . .	60,51	39,49	56,50	41,50
Temporal .	63,50	36,50	55,90	44,10
Vertèbres .	57,42	42,58	»	»
Côtes. . . .	57,49	42,51	53,75	46,25
Clavicules .	58,52	42,48	56,75	43,25
Osilion . .	58,79	41,21	58,50	41,50
Omoplate. .	54,51	45,49	56,60	43,40
Sternum . .	56,00	44,00	»	»
Métatarsiens.	66,52	53,47	»	»

Composition des os de différents animaux par de Bibra.

	Faucon. Fémur.	Coq. Fémur.	Grenouille. Fémur.	Couleuvre. Vertèbre.	Saumon. Vertebr.	Brochet. Vertèbre.
Phospate de chaux et fluorure de calcium.	61,76	59,82	59,48	59,41	56,44	42,73
Carbonate de chaux. .	6,66	10,89	2,25	7,82	1,01	9,88
Phosphate de magnésie.	1,00	1,13	0,99	1,00	0,90	0,93
Sels.	0,82	0,97	1,78	0,73	0,83	1,00
Cartilage.	28,68	26,17	30,19	24,93	21,80	35,71
Graisse	1,08	1,02	5,31	6,11	38,82	9,75

Composition des os dans le rachitisme.

	Épine dorsale.	Épine dorsale.	Côtes.	Crâne.	Radius.	Fémur.	Rotule.
Cartilage.	79,75	74,64	49,77	65,85	63,42	69,77	70,60
Phosphate de chaux. . . .	13,60	13,25	33,60	26,92	28,11	23,50	23,23
Phosphate de magnésie. .	0,82	»	»	0,98	1,07	0,97	0,94
Carbonate de chaux. . . .	1,13	5,95	4,60	5,40	6,35	5,07	5,03
Sulfate de chaux et de soude.	4,60	0,90	0,40	»	»	»	»
Matière grasse.	»	5,26	»	11,63	»	»	»
Soude, fer, manganèse. . .	»	»	»	0,85	1,05	0,69	064

Os d'un enfant rachitique (Marchand).

	Vertebres.	Radius.	Fémur.	Sternum.
Cartilages.	75,22	71,26	72,20	61,20
Graisse	6,12	7,50	7,20	9,34
Phosphate de chaux.	12,56	15,11	14,78	21,35
Phosphate de magnésie. . .	0,92	0,78	0,80	0,72
Carbonate de chaux.	3,20	3,15	3,00	3,70
Sulfate de chaux . . . . . . / Sulfate de soude	0,98	1,00	1,02	1,68
Fluorure de calcium . . . . / Sel marin, fer, perte. . . .	1,00	1,20	1,00	2,01

Composition d'os d'individus arthritiques (Sébastien).

	Os de la cuisse.	Os de l'avant-bras.
Substance animale.	46,32	45,96
Phosphate de chaux.	42,12	43,18
Carbonate de chaux	8,24	8,50
Phosphate de magnésie	1,01	0,99
Fluorure de calcium, soude, sel marin, perte.	2,31	1,37

LAIT.

Le lait est un liquide habituellement alcalin, blanc, opaque, sécrété par les glandes mammaires. Sa densité est variable. Brisson a déterminé la densité du lait de quelques animaux :

	Densité.
Femme	1,0203
Cavale	1,0346
Anesse	1,0355
Chèvre	1,0341
Brebis	1,0409
Vache	1,0324

Le lait se mêle en toute proportion à l'eau.

Le lait, au bout de vingt-quatre heures, se sépare en deux couches distinctes : la première qui surnage et qu'on nomme *crème ;* la seconde a reçu le nom de *lait écrémé.*

D'après Berzélius, le lait de vache écrémé contient :

Caséine avec un peu de beurre	2,600
Sucre de lait	3,500
Extrait alcoolique, acide lactique, lactates	0,600
Chlorure de potassium	0,170
Phosphate alcalin	0,025
Phosphate de chaux, chaux combinée à la caséine, magnésie et traces d'oxide de fer	0,230
Eau	92,875

La crème, analysée par le même chimiste, lui a donné :

Beurre obtenu par le battage	4,5
Caséine obtenue par la coagulation du lait de beurre	3,5
Sérum	92,0
	100,0

Le lait, alcalin au moment de la traite, subit assez promptement, surtout en été, la fermentation acide ; il se développe de l'acide lactique et le lait se coagule alors par la chaleur seule ; 2 à 3 millièmes de bi-carbonate alcalin suffisent pour arrêter cette fermentation.

Lorsqu'on examine le lait au microscope, on reconnait qu'il contient des globules qui donnent au lait sa couleur blanche et qui, par l'effet du repos, se rassemblent à sa surface pour y former la crème.

La matière grasse suspendue sous forme de globules, fait seule varier la pesanteur spécifique du lait, et après l'avoir séparée par filtration, on trouve que la densité du lait filtré ne varie pas d'une manière sensible,

quelle que soit la différence que présentent les laits eux-mêmes avant la filtration.

La quantité de lait fourni par un animal varie suivant les pays et suivant l'époque de l'année où il a été produit.

Tableau de la quantité de lait qu'une vache peut produire.

LOCALITÉS.	AUTORITÉS.	POIDS DES VACHES.	FOIN CONSOMMÉ PAR JOUR.	LAIT PRODUIT PAR AN.	LAIT PAR JOUR.	OBSERVATIONS.
France. (La Feuillasse, Ain). . .	Perrault de Jotemps. .	400	12,5	1700	4.7	Vache à l'étable.
(Lompnes, Ain). . . .	D'Angeville.	275	6,3	915	2,5	Id.
(Roville, Meurthe). . . .	De Dombasle.	»	10,0	1416	3,4	Id.
(Lyonnais, Montagnes).	Grogmer.	»	»	730	2,0	Vaches mal nourries en hiver.
(Bechelbronn, Bas-Rhin).	Lebel et Boussingault.	»	15,0	»	7,4	»
Angleterre.	Low.	»	»	3406	9,3	Id.
Id.	Curwen.	»	»	3739	10,2	Id.
Belgique, Anvers.	Schwertz.	»	15,0	2558	7,0	Id.
Id.	Schwertz.	»	12,4	2254	6,2	Pâturage et étable.
Hollande, Pays-Bas.	Schwertz.	»	12,4	1932	5,3	Étable d'hiver. — Pâturages.
Id.	Aiton.	312	»	4015	11,0	»
Campine.	Schwertz.	»	»	5292	14,5	»
Saxe, Moosen.	Schwertzer.	238	9,4	1527	4,2	Nourries à l'étable.
Altenbourg	Schmalz.	»	14,0	1930	5,3	»
Autriche, Carinthie.	Burger.	375	»	1564	4,3	Bien nourries.
Prusse, Moeglin.	Thaër.	»	10,0	1505	4,1	Nourries à l'étable.
environs de Berlin. . .	Thaër.	»	»	1707	4,7	»
Suisse, »	D'Angeville.	475	12,3	1700	4,7	Id.
Hoffwyll.	D'Angeville.	600	17,5	2662	7,3	Nourries à discrétion.
Paris et ses environs	Quevenne	»	»	»	11,0	»

D'après des observations faites à Bechelbronn, sept vaches, consommant par jour 15 kilogrammes de foin, ont fourni en une année 17565,5 litres de lait ainsi répartis :

Mois.	Lait rendu par mois.	Jours de rendement de vaches.	Produit par jour et par tête.
Janvier. . . .	1063,0	186	5,7
Février. . . .	759,0	158	4,8
Mars.	759,0	155	4,9
Avril	942,5	138	6,7
Mai.	1436,0	155	9,3
Juin	2117,5	190	11,1
Juillet	2375,0	195	12,2
Août.	2080,5	186	12,8
Septembre. .	1769,0	180	9,8
Octobre. . . .	1490,5	184	8,1
Novembre . .	1443,5	200	7,2
Décembre . .	1341,0	191	7,0

Coagulation du lait.

Si l'on ajoute quelques gouttes d'acide au lait et si l'on en élève légèrement la température, le lait se coagule ; le caséum se sépare, entraîne la matière grasse et forme avec elle un coagulum dont on sépare le petit lait par filtration. L'alcool, le tannin, la présure, différentes plantes, telle que le *pinguicula vulgaris*, les fleurs de chardon et d'artichaut coagulent le lait.

C'est avec le coagulum du lait, qui prend le nom de *caillé*, qu'on fabrique les fromages.

Composition chimique du lait.

Le lait contient de l'eau, du beurre, du sucre de lait, du caséum, de l'albumine et des sels inorganiques.

Analyse du lait de différents animaux d'après M. Boussingault.

	Vache.	Anesse.	Chèvre.	Jument.	Chienne.	Femme.
Eau	87,4	90,5	82,0	89,63	66,30	88,4
Beurre.	4,0	1,4	4,5	quantité inappréciable	14,75	2,5
Sucre de lait et sels solubles.	5,0	6,4	4,5	8,75	2,95	4,8
Caséum, albumine et sels insolubles. . .	3,6	1,7	9,0	1,60	16,00	3,8

D'après M. Poggiale, le lait de vache contient :

Eau.	862,8
Beurre	43,8
Sucre de lait	52,7
Caséum.	38,0
Sels.	2,7
	1000,0

M. Reizet a reconnu que le lait est plus riche en principes solides à la fin de la traite qu'au commencement.

D'après M. Dumas, l'alimentation à la viande pure donne un lait dans lequel l'analyse ne permet pas de reconnaître la présence du sucre de lait.

Analyse chimique du lait.

Nous avons vu que le lait contient de l'eau, du beurre, du sucre de lait, du caséum et des sels inorganiques.

Pour doser ces différents principes, M. Péligot fait évaporer au bain-marie une quantité connue de lait : lorsque le résidu ne change plus de poids, il le pèse et obtient ainsi la proportion d'eau ; il épuise le résidu par un mélange d'alcool et d'éther ; il enlève ainsi toute la matière

grasse; le résidu, desséché et pesé de nouveau après cette opération, donne le poids du beurre. Des lavages à l'eau froide séparent le sucre de lait et les sels solubles du caséum et des sels insolubles.

M. Haidlen a modifié ce procédé en ajoutant au lait un cinquième environ de gypse bien sec. Le sulfate de chaux a la propriété de coaguler le caséum, de le rendre moins soluble dans l'eau et de fournir une masse plus facile à pulvériser et à épuiser par l'éther. M. Haidlen emploie l'éther seul dans le premier traitement et ensuite l'alcool aqueux qui dissout le sucre de lait et les sels.

D'après M. Dumas, si l'on ajoute au lait du sel marin jusqu'à saturation, la filtration de ce liquide donne un sérum parfaitement limpide contenant tout le caséum soluble, le sucre de lait et les sels. Les globules du lait restent tous sur le filtre.

Si l'on ajoute ensuite de l'acide acétique au lait, et qu'on le fasse bouillir, il suffit de l'agiter avec l'éther pour lui enlever tout le beurre.

Dosage du sucre de lait. M. Poggiale a appliqué, dans ces derniers temps, au dosage du sucre de lait, la réduction des sels de cuivre et l'action de la lumière polarisée sur le sucre de lait.

Premier procédé. Pour préparer la liqueur d'épreuve, M. Poggiale prend :

Sulfate de cuivre cristallisé	10	grammes.
Bitartrate de potasse cristallisé	10	—
Potasse caustique.	30	—
Eau distillée	200	—

La liqueur filtrée est limpide, d'un bleu intense, et décompose 2 décigrammes de petit-lait par centimètres cubes.

Avant de doser le sucre de lait, on sépare la matière grasse et le caséum, par coagulation : 1000 grammes de lait fournissent, d'après M. Poggiale, 923 grammes de petit-lait.

Pour essayer le petit-lait, on prend, avec une pipette de 20 c. c., de la liqueur d'épreuve et on l'introduit dans un petit ballon; on élève ensuite la température du liquide jusqu'à l'ébullition. D'un autre côté, on remplit de petit-lait une burette dont chaque division égale un cinquième de centimètre cube, et l'on fait tomber le petit-lait goutte à goutte dans la liqueur, en agitant celle-ci continuellement et en la chauffant à chaque addition de petit-lait; on continue ainsi jusqu'à ce que la teinte ait complétement disparu. Il se forme d'abord un précipité de protoxide de cuivre hydraté, qui ne tarde pas à devenir rouge et à se déposer au fond du ballon. Lorsque l'opération est terminée, on lit sur la burette la quantité de petit-lait qui a été employée, et, au moyen d'une proportion, on détermine le poids du sucre contenu dans 1000 grammes de petit-lait.

Deuxième procédé. M. Poggiale a employé aussi le saccharimètre de M. Soleil au dosage du sucre de lait. Pour faire cette expérience, on coagule d'abord le lait au moyen de l'acide acétique, et à la température de 40° ou 50°; on filtre ensuite, et on ajoute au liquide filtré quelques gouttes d'acétate de plomb qui déterminent un précipité assez abondant. On obtient, par une nouvelle filtration, une liqueur parfaitement transparente, et très propre à ce genre de recherches. Le sérum, ainsi préparé, est introduit dans un tube d'observation de 22 centimètres de longueur; et, après l'avoir fermé, on le place sur l'instrument pour obtenir le nombre de degrés indiquant la déviation que la lumière polarisée éprouve en traversant le liquide sucré; si l'on a trouvé, par exemple, 28°, il suffira de poser la proportion suivante 100 : 201,90 : : 28 : x d'où $x = 56,53$; dans cette supposition 1000 grammes de petit-lait contiennent 56,53 de sucre de lait; 201,90 est la quantité de sucre de lait qui, dissoute dans l'eau distillée et portée au volume de 1000 centimètres cubes, produit une déviation de 100°.

D'après les observations de M. Poggiale, le lait vendu dans le commerce ne marque au saccharimètre que 19 à 23, au lieu de 28.

Détermination de la richesse du lait par le lactoscope de M. Donné. Le lactoscope consiste en une sorte de lorguette composée de deux tubes entrant l'un dans l'autre, et munis de deux verres parallèles qui se rapprochent jusqu'au contact, ou s'éloignent plus ou moins l'un de l'autre à volonté, au moyen d'un pas de vis très fin. Un petit entonnoir, placé à la partie supérieure, communique avec l'espace que les deux lames de verre peuvent laisser entre elles : au côté opposé est adapté un manche qui sert à tenir l'instrument. Le tube intérieur, se vissant dans l'autre tube, porte à sa circonférence des divisions au nombre de 50, et des chiffres qui indiquent la richesse du lait. Lorsque les deux lames sont en contact, l'instrument marque 0°. On part de ce point, on introduit le lait bien mélangé dans le petit entonnoir et l'on écarte les deux verres l'un de l'autre en faisant jouer la vis de droite à gauche, le lait descend dans l'espace vide et forme une couche proportionnelle à l'écartement des deux lames. On regarde à travers cette couche la flamme d'une bougie placée à un mètre de distance de l'œil, et on fait marcher la vis dans un sens ou dans un autre, jusqu'à ce qu'on ait trouvé le point précis où la flamme cesse d'être visible. On lit sur les divisions du tube le chiffre auquel on s'est arrêté.

COLOSTRUM.

Le lait, quelques jours avant et après le part, présente des particularités dignes d'intérêt : il a reçu le nom de *colostrum;* il diffère du lait en

ce qu'il contient une quantité notable d'albumine ; il renferme très peu de sucre de lait, et paraît être plus riche en sels que le lait ordinaire.

Analyse du lait d'une femme à diverses époques, d'après Simon.

Jours après l'accouchement.	Pesanteur spécifique.	Eau.	Résidu sec.	Caséine.	Sucre.	Beurre.	Sels fixes.
2. . .	1,0320	82,80	17,20	4,00	7,00	5,00	0,316
10. . .	1,0316	87,32	12,68	2,12	6,24	3,46	0,180
17. . .	1,0300	88,38	11,62	1,96	5,76	3,14	0,166
18. . .	1,0300	89,90	10,10	2,57	5,23	1,80	0,200
24. . .	1,0300	88,36	11,64	2,20	5,20	2,64	0,178
67. . .	1,0340	39,32	10,18	4,30	4,50	1,40	0,274
74. . .	1,0320	88,60	11,40	4,52	3,92	2,74	0,287
82. . .	1,0345	91,40	8,60	3,55	3,95	0,80	0,240
89. . .	1,0330	88,06	11,94	3,70	4,54	3,40	0,250
96. . .	1,0334	89,04	10,96	3,85	4,75	1,90	0.270
102. . .	1,0320	90,20	9,80	3,90	4,90	0,80	0,208
109. . .	1,0330	89,00	11,10	4,15	4,30	2,20	0,276
117. . .	1,0344	89,10	10,90	4,20	4,40	2,00	0,268
132. . .	1,0340	86,14	13,86	3,10	5,20	5,40	0,235
136. . .	1,0320	87,36	12,64	4,00	4,60	3,70	0,270

Tableau synoptique indiquant les propriétés physiques et chimiques du lait de vache avant et après le part, d'après Lassaigne.

DATES.	COULEUR.	SAVEUR.	DENSITÉ.	EFFET de la chaleur.	EFFET sur le papier de tournesol.	EAU POUR 100.	RAPPORT en volume de la crème au sérum.	MATIÈRE BUTYREUSE.	ALBUMINE.	SOUDE.	CASÉUM.	SUCRE DE LAIT.	ACIDE LACTIQUE LIBRE.
42 jours avant le part.	Bleu-jaunâtre.	Fade, mucilagineuse salée.	1063 à 50°	Se coagule. .	Bleuit.	78.4	200 à 800	Consistance molle.	Albumine.	Soude libre.	0	0	0
22 — —	Id. . .	Id.	1062 à 8°	Id.	Id.	78,2	200 à 800	Id.	Id. . . .	Id. . .	0	0	0
21 — —	Id. . .	Id.	1064 à 7°	Id.	Id.	78.1	200 à 800	Id.	Id. . . .	Id. . .	0	Sucre de lait.	Acide lactique.
11 — —	Blanc. .	Douce, légèrement sucrée.	1040 à 8°	Ne se coagule qu'en partie.	Rougit un peu.	78,8	200 à 800	Consistance plus solide.	Id. . . .	0	Caséum.	Id. . .	Id. . .
— jours après le part.	Id. . .	Id.	1039 à 8°	Id.	Id.	78,2	200 à 800	Id.	Id. . . .	0	Id. . .	Id. . .	Id. . .
4 — —	Id. . .	Douce et sucrée	1055 à 8°	Ne se coagule pas. . . .	Rougit.	79.8	200 à 800	Id.	0	0	Id. . .	Id. . .	Id. . .
6 — —	Id. . .	Id.	1033 à 7°	Id.	Id.	82,0	188 à 812	Consistance plus molle.	0	0	Id. . .	Id. . .	Id. . .
20 — —	Id. . .	Id.	1040 à 7°	Id.	Id.	89,0	78 à 925	Id.	0	0	Id. . .	Id. . .	Id. . .
21 — —	Id. . .	Id.	1040 à 6°	Id.	Id.	88,0	59 à 941	Id.	0	0	Id. . .	Id. . .	Id. . .
30 — —	Id. . .	Id.	1038 à 5°	Id.	Id.	90,0	64 à 936	Id.	0	0	Id. . .	Id. . .	Id. . .

ŒUFS.

L'œuf se compose de trois parties : la *coquille*, enveloppe dure, revêtue à l'intérieur d'une membrane ; le *blanc* et le *jaune*.

La coquille des œufs a été analysée par Vauquelin et Proust ; elle renferme, d'après ces chimistes :

	Vauquelin.	Proust.
Carbonate de chaux	89,6	91
Phosphate de chaux avec un peu de phosphate de magnésie.	5,7	7
Matière animale renfermant du soufre	4,7	2

La coquille est revêtue à l'intérieur d'une membrane qui, suivant M. Scheerer, a pour composition :

Carbone	50,674
Hydrogène	6,608
Azote	16,761
Oxigène } Soufre }	25,957

D'après Vauquelin, cette membrane laisse par l'incinération une petite quantité de cendres formées de phosphate de chaux.

Le blanc d'œuf est alcalin, et cette alcalinité est due au carbonate de soude ; il contient environ 12 pour cent d'albumine. MM. Aldridge et Barreswil ont reconnu la présence du glucose dans le blanc d'œuf. Les cendres du blanc d'œuf contiennent, d'après M. Prout :

Acide sulfurique	0,29	0,05	0,18
Acide phosphorique	0,45	0,46	0,48
Chlore	0,94	0,03	0,87
Potasse et soude en partie à l'état de carbonate.	2,02	2,83	2,73
Chaux et magnésie id.	0,30	0,35	0,33

Le jaune d'œuf est la partie qui occupe le centre de l'œuf. M. Gobley lui a trouvé la composition suivante :

Eau	51,186
Vitelline	15,760
Margarine et oléine	21,304
Cholestérine	0,438
Acide margarique et oléique	7,226
Acide phosphoglycérique	1,200
Sel ammoniac	0,034
Chlorures de sodium et de potassium, sulfate de potasse	6,277
Phosphate de chaux et de magnésie	1,022
Extrait de viande	0,400
Ammoniaque, matières azotées, matière colorante, acide lactique	0,853

CHIMIE AGRICOLE.

GÉNÉRALITÉS SUR L'ASSIMILATION DU CARBONE, DE L'HYDROGÈNE, DE L'OXIGÈNE, DE L'AZOTE, ET DES SELS INORGANIQUES DANS LES VÉGÉTAUX.

Jusqu'à présent nous nous sommes efforcés de consigner dans cet ouvrage les principales applications de la chimie aux arts industriels, nous allons aussi essayer de faire connaître les rapports que la chimie présente avec l'art agricole.

La germination qui est la première période de la vie végétale ne peut se développer que sous l'influence de certaines circonstances physiques. Ainsi la graine, ou *embryon*, reste inerte tant qu'elle n'a pas reçu l'action de l'humidité de l'air et d'une température suffisante; mais, sous ces influences, la graine se gonfle; son enveloppe se rompt; la radicule se dirige vers le sol, tandis que la plumule se développe en prenant la forme et la direction de la tige sur laquelle des feuilles ne tardent pas à apparaître. Ce n'est pas seulement par l'action physique de l'eau et d'une certaine température qu'apparaît le phénomène de la germination; l'air n'est pas moins indispensable à son développement que l'humidité et la chaleur; car si on met à germer des graines humides dans une atmosphère privée d'oxigène, la germination ne tarde pas à s'arrêter.

Cette action de l'oxigène a été étudiée par M. de Saussure dans une suite d'expériences eudiométriques qui démontrent que dans la germination, il se produit de l'acide carbonique aux dépens de l'oxigène de l'air et d'une portion du carbone de la graine. Cette perte ne paraît pas être la seule qu'éprouve la graine, car la détermination du poids de carbone de l'acide carbonique formé ne rend pas compte de la perte qu'éprouve la graine dans la germination; aussi M. de Saussure l'attribue-t-il à une évaporation d'eau.

Lorsque la racine et la tige renfermées dans la graine ont commencé à se développer, les cotylédons qui leur ont fourni la première nourriture se dessèchent et ne fonctionnent plus. Cependant la plante se développe et son poids dépasse de beaucoup celui de la graine, au point que M. Boussingault a constaté qu'une graine de betterave du poids de $0^{g},004$ a fourni avec sa racine et ses feuilles une plante pesant $10^{k},500$. Il convient maintenant de rechercher comment s'opère une si puissante assimilation sous l'influence de l'eau, de l'air et du sol.

Il est certain, d'après les expériences de MM. de Saussure et Boussingault, que des graines, convenablement humectées avec de l'eau distillée, mises à germer dans de petits cailloux de silex ou dans de la brique pilée ne

contenant pas de traces de matière organique, ont parcouru, sans le secours du sol, toutes les phases de la végétation depuis le développement de la graine jusqu'à la fructification, en puisant dans l'eau et dans l'air seulement le carbone, l'oxigène, l'hydrogène et l'azote.

Nous examinerons successivement les différents modes d'assimilation dans les végétaux du carbone, de l'oxigène, de l'hydrogène, de l'azote et des sels inorganiques.

ASSIMILATION DU CARBONE.

L'assimilation du carbone dans l'acte de la végétation s'opère au moyen de la décomposition de l'acide carbonique contenu dans l'air. Cette décomposition, observée par Priestley, Sennebier et Ingen-Housz, a pris un caractère d'évidence incontestable depuis les belles expériences de Théodore de Saussure. Nous citerons ici textuellement quelques uns des résultats obtenus par ce célèbre physicien.

« J'ai composé, dit M. de Saussure, une atmosphère artificielle qui occupait 290 pouces cubes (5,746 centimètres cubes), avec du gaz acide carbonique et de l'air commun, où l'eudiomètre à phosphore indiquait 21/100 de gaz oxigène; l'eau de chaux y dénonçait 7 1/2 centimètres de gaz acide carbonique. Le mélange aériforme était renfermé dans un récipient fermé par du mercure humecté ou recouvert d'une très mince couche d'eau pour empêcher le contact de ce métal avec l'air qui environnait les plantes; car j'ai bien constaté que ce contact, ainsi que l'ont annoncé les chimistes hollandais, est nuisible à la végétation dans des expériences prolongées.

» J'ai introduit sous ce récipient sept plantes de pervenche, hautes chacune de 2 décimètres; elles déplaçaient en tout 10 centimètres cubes; leurs racines plongeaient dans un vase séparé qui contenait 15 centimètres cubes d'eau. La quantité de ce liquide, sous le récipient, était insuffisante pour absorber une quantité sensible de gaz acide, surtout à la température du lieu, qui n'était jamais moindre que + 17° Réaumur.

» Cet appareil a été exposé pendant six jours de suite, depuis cinq heures du matin jusqu'à onze heures, aux rayons directs du soleil, affaiblis toutefois lorsqu'ils avaient trop d'intensité. Le septième jour, j'ai retiré les plantes, qui n'avaient pas la moindre altération. Leur atmosphère, toute correction faite, n'avait point changé de volume, du moins autant qu'on en peut juger dans un récipient de $0^m,13$ de diamètre, où une différence de 20 centimètres cubes est presque inappréciable, mais l'erreur ne peut aller au delà.

» L'eau de chaux n'y a plus démontré de gaz acide carbonique : l'eudiomètre y a indiqué 24 1/2 centimètres de gaz oxigène. J'ai établi un appareil semblable avec de l'air atmosphérique pur, et le même nombre

de plantes à la même exposition; celui-ci n'a changé ni en pureté ni en volume.

» Il résulte des observations eudiométriques énoncées ci-dessus que le mélange d'air et de gaz acide contenait avant l'expérience:

4199	centimètres cubes		de gaz azote
1116	—	—	de gaz oxigène
431	—	—	de gaz acide carbonique
5746			

» Le même air contenait, après l'expérience :

4338	centimètres cubes		de gaz azote
1408	—	—	de gaz oxigène
»	—	—	de gaz acide carbonique
5746			

» Les pervenches ont donc fait disparaître 431 centimètres cubes de gaz acide carbonique; si elles eussent éliminé tout le gaz oxigène, elles en auraient produit un volume égal à celui du gaz acide qui a disparu; mais elles n'ont dégagé que 292 centimètres cubes de gaz oxigène dans la décomposition du gaz acide, et elles ont produit 139 centimètres cubes de gaz azote. »

M. de Saussure ne s'est pas borné à démontrer cette décomposition de l'acide carbonique par les plantes; il a encore prouvé qu'elle se faisait au profit des végétaux. En effet, des graines de fèves, du poids de $6^{gr},368$, ont été placées en plein air dans des capsules de verre contenant du silex qu'on arrosait d'eau distillée; après trois mois de végétation au soleil, les plantes vertes, qui avaient fleuri, pesaient $87^{gr},149$ et $10^{gr},721$ sèches, ce qui prouve que dans la végétation des grains il s'est fait une augmentation de poids de $4^{gr},353$. M. de Saussure reconnut en outre que les plantes précédentes contenaient $3^{gr},703$ de charbon, tandis que des graines de fèves du même poids n'en donnaient que $1^{gr},209$; d'où il résulte que les plantes mises en expérience ont reçu pendant leur végétation $1^{gr},404$ de carbone, qu'elles n'ont pu puiser que dans l'atmosphère, puisqu'elles étaient tout à fait isolées du sol.

Cette décomposition de l'acide carbonique par les végétaux est soumise à des conditions qui paraissent avoir échappé à Priestley; car, bien qu'il eût reconnu que l'air vicié par la combustion et la respiration était amélioré par les feuilles, il ne pouvait pas toujours produire ce phénomène à volonté. Ce furent Ingen-Housz et Sennebier qui prouvèrent qu'en exposant des feuilles fraîches et vertes à l'ombre et au soleil dans de l'eau contenant de l'acide carbonique, il se manifestait, sous l'influence solaire, un dégagement d'oxigène dû à la décomposition de l'acide carbonique.

M. de Saussure paraît avoir prouvé que la décomposition de l'acide carbonique par les plantes, sous l'influence de la lumière solaire, exige le concours de l'oxigène. Des plantes placées dans un mélange d'air et d'acide carbonique en différentes proportions n'ont commencé à végéter que dans une atmosphère contenant un onzième d'acide carbonique; leur végétation était plus vigoureuse que dans l'air atmosphérique pur, et après dix jours d'expérience, l'acide carbonique avait presque en totalité disparu pour faire place à de l'oxigène et avait abandonné son carbone aux plantes.

Après avoir démontré cette action chimique dans la végétation, sous l'influence de l'acide carbonique, de l'oxigène et du soleil, M. de Saussure a reconnu que cette action était tout à fait nulle sans le concours du soleil, puisque des plantes exposées à l'ombre dans une atmosphère ne contenant que de très faibles proportions d'acide carbonique, n'ont vécu que peu de jours, ou se sont accrues beaucoup plus lentement que dans l'air ordinaire.

M. de Saussure a encore examiné les phénomènes qui se produisent lorsqu'on expose pendant la nuit, sous une cloche pleine d'air atmosphérique, des plantes fraîchement cueillies; le volume de l'air diminue, une partie de l'oxigène disparaît, et il se forme de l'acide carbonique dont la quantité ne représente pas celle de l'oxigène disparu.

Si, dans cette circonstance, une partie de l'oxigène a été absorbée par les plantes pour la combustion d'une partie de leur carbone, il paraît évident que les mêmes plantes en condensent l'autre partie.

Ces phénomènes, du reste, ne se reproduisent pas toujours avec la même intensité : ils sont subordonnés à la nature des feuilles. Ainsi, celles des cactus, qui sont épaisses et aqueuses, condensent l'oxigène en ne laissant apparaître qu'une petite quantité de gaz acide carbonique; il est probable que l'eau qui existe en assez grande quantité dans les feuilles retient l'acide carbonique en dissolution.

Lorsqu'on expose à la lumière solaire ces mêmes plantes qui ont présenté dans l'ombre le phénomène que nous venons de décrire, elles restituent la plus grande partie de l'oxigène qu'elles avaient condensé ou qui avait été employé pour produire de l'acide carbonique, et l'atmosphère reprend son premier volume et sa première composition.

Nous venons de démontrer que, dans l'obscurité, les plantes vertes absorbent de l'oxigène en donnant naissance à de l'acide carbonique; il était utile d'examiner si l'oxigène exerce la même influence sur les organes des plantes qui sont dépourvues de parenchyme vert.

D'après M. Boussingault, lorsqu'on place sous une cloche remplie d'oxigène une racine détachée de sa tige, le volume du gaz diminue, et il se forme du gaz acide carbonique dont la racine absorbe une partie au moyen de son humidité. Dans cette circonstance, à l'ombre ou à la lu-

mière, les racines se comportent comme les feuilles vertes qui végètent dans l'obscurité. Si la racine est encore pourvue de sa tige et de ses feuilles et qu'elle communique avec une quantité limitée d'oxigène, les feuilles, restant à l'air libre, on remarque que cette racine absorbe plusieurs fois son volume d'oxigène. Dans ce cas, l'acide carbonique produi est porté dans tout le végétal, où il éprouve une décomposition.

La nécessité de la présence de l'oxigène autour des racines est démontrée par l'expérience qui consiste à faire communiquer avec de l'acide carbonique, de l'hydrogène ou de l'azote, les racines des plantes, munies de leurs feuilles et de leurs tiges vertes végétant à l'air libre : ces plantes ne tardent pas à périr.

Si toutes ces expériences tendent à démontrer que sous l'influence de la lumière, les végétaux au moyen de leur matière verte décomposent l'acide carbonique dont ils s'assimilent le carbone, il est intéressant de connaître si cette assimilation se fait aux dépens de l'acide carbonique de l'air ou de celui que renferment les eaux qui imbibent le sol.

Lorsqu'on pense à l'immense consommation d'oxigène opérée par la combustion et la respiration, et cependant à la proportion invariable de ce gaz dans l'air atmosphérique, et que l'on se rappelle que cette consommation d'oxigène a pour objet de produire un volume de gaz carbonique égal à celui de l'oxigène absorbé dont la quantité dans l'air ne dépasse guère 4 à 5 dix-millièmes, on est disposé à croire que la perte de l'oxigène ne peut être réparée que par la décomposition d'un corps gazeux existant dans l'atmosphère et qui lui rendrait continuellement les volumes d'oxigène que la combustion et la respiration lui enlèvent continuellement.

Dans une savante argumentation sur l'assimilation du carbone de l'acide carbonique de l'air, M. Liebig a admis que l'assimilation du carbone est une des plus importantes fonctions de la vie végétale en ce qu'elle a pour conséquence de rendre à l'atmosphère l'oxigène enlevé par la combustion et la respiration. Ce chimiste établit ensuite que, d'après le poids de l'atmosphère dont l'acide carbonique, contenant 27 centièmes de charbon, est la millième partie, il existe dans cette atmosphère 1500 billions de kilogrammes de carbone, quantité bien plus que suffisante à la nutrition des plantes.

M. Boussingault est venu déposer dans la discussion de cette question des expériences qui doivent en avancer la solution ; dans un appareil convenablement disposé, il a fait pénétrer une branche de vigne en pleine végétation, sur laquelle, par la disposition particulière de son appareil, passaient par heure douze litres d'air. On s'assurait, avant de soumettre la vigne à l'action de l'air atmosphérique, de la quantité d'acide carbonique que cet air contenait, et par une autre analyse, on appréciait celle qui restait dans l'air qui avait traversé la vigne.

Deux expériences consécutives ont prouvé que l'air, en traversant l'espace où vivait la branche éclairée par le soleil, se dépouillait des trois quarts de son acide carbonique, tandis qu'il se mélange au double de son poids d'acide carbonique, lorsqu'on fait fonctionner l'appareil dans la nuit.

Les considérations exposées par M. Liebig et les expériences de M. Boussingault prouvent donc que le carbone assimilé par les plantes est fourni en grande partie par la décomposition du gaz acide carbonique de l'atmosphère. Il est probable aussi que l'acide carbonique provenant de la décomposition des substances organiques qui existent dans le sol doit être absorbé par les plantes et servir ensuite à leur développement.

ASSIMILATION DE L'OXIGÈNE.

Les expériences de M. de Saussure démontrent que le volume de l'oxigène éliminé par les végétaux n'est pas égal à celui de l'acide carbonique décomposé ; une partie de l'oxigène provenant de la décomposition de l'acide carbonique est donc absorbée par la plante.

Indépendamment de ce mode d'assimilation de l'oxigène, il faut encore tenir compte de celui qui doit nécessairement résulter de la décomposition de l'eau qui s'opère probablement sous les mêmes influences que l'assimilation du carbone.

Quoique cette décomposition de l'eau dans l'acte de la végétation ne soit pas aussi rigoureusement démontrée que celle de l'acide carbonique, il est difficile de ne pas l'admettre, lorsque l'on considère que, si l'oxigène absorbé par la combustion et la respiration n'était pas rendu en entier à l'atmosphère par la décomposition de l'acide carbonique, il arriverait un moment où l'oxigène ne serait plus en rapport suffisant dans l'atmosphère pour rendre l'air respirable. On peut donc admettre qu'une certaine portion d'oxigène versé dans l'atmosphère provient de la décomposition de l'eau par les végétaux.

ASSIMILATION DE L'HYDROGÈNE.

L'hydrogène qui se trouve dans les végétaux paraît provenir également de la décomposition de l'eau. Pour le démontrer, il suffit de rappeler les expériences de M. Boussingault, qui prouvent que des graines germent facilement sur un sol artificiel privé de toute substance organique et arrosé avec de l'eau distillée. Il est évident que dans ce cas l'eau s'assimile elle-même ou qu'elle apporte aux végétaux ses éléments désunis, mais dans un état naissant qui est éminemment propre à l'assimilation.

ASSIMILATION DE L'AZOTE.

On a considéré pendant longtemps l'azote comme ne faisant pas partie essentielle de la composition de tous les végétaux ; mais des travaux récents et rigoureux ayant démontré qu'il n'existe pas un seul végétal qui n'en contienne une plus ou moins grande proportion, il convient encore de rechercher comment ce corps s'assimile par la végétation.

Il est certain que lorsque l'on considère l'action des engrais azotés sur les plantes, on est disposé à leur attribuer la principale cause de l'assimilation de l'azote ; cependant il est avéré qu'après la culture des plantes améliorantes, on obtient des récoltes abondantes, riches en principes azotés. Ces plantes améliorantes, qui n'ont pas reçu d'azote et qui cependant en ont versé dans le sol en quantités notables, ont donc dû en prendre ailleurs que dans les engrais.

M. Liebig admet que l'azote doit être fourni aux plantes par l'ammoniaque qui existe dans l'atmosphère ou dans l'eau. Puisque, d'après M. Liebig, l'ammoniaque est si essentielle à la vie des végétaux, il était important de savoir si les plantes l'absorbent dans cet état ou si elles s'assimilent seulement son azote. A cet égard, M. Liebig cite des observations qui lui sont personnelles et qui établissent que le suc de l'érable saccharifère, celui des betteraves, celui d'un bambou fort éloigné de toute habitation, les pleurs de la vigne, les eaux distillées des pharmacies, les feuilles de tabac fraîches et une infinité d'autres plantes contiennent, non pas de l'azote, mais de l'ammoniaque.

A l'appui de ces considérations, qui tendent à démontrer le rôle nutritif de l'ammoniaque, M. Liebig prouve que la quantité de gluten dans les céréales varie avec la proportion d'ammoniaque que contiennent les engrais qu'on donne aux céréales.

Des expériences exécutées par M. Boussingault, en vue de reconnaître si l'azote nécessaire à la végétation est apporté dans les plantes par les engrais, ou si ces plantes le reçoivent de l'atmosphère, semblent confirmer les idées de M. Liebig.

Ces expériences prouvent en outre que l'assimilation de l'azote peut être indépendante du concours du sol arable, puisqu'elles ont été exécutées dans des conditions qui avaient fait disparaître du sol toute trace de substance organique.

Ainsi des graines, dont on avait dosé les éléments, ont été mises à germer dans de l'argile cuite ou du sable siliceux calciné, humecté d'eau distillée. Après une culture de trois mois, on a constaté par l'analyse des plantes qui avaient accompli tout leur développement, que, dans une expérience sur du trèfle, l'azote avait augmenté d'un quart, et que, dans une autre sur des pois, la quantité d'azote avait plus que doublé.

M. Boussingault a encore constaté qu'en plaçant dans les mêmes circonstances des plants de trèfle développé dans un sol fertile, les plants avaient acquis en deux mois le double de leur poids d'azote.

Nous rappellerons ici que, d'après M. Kuhlmann, les azotates répandus sur des récoltes augmentent notablement leur produit. Ce chimiste est porté à croire que l'azote des azotates est ordinairement assimilé par les plantes après avoir été transformé en ammoniaque par l'action désoxigénante de la fermentation putride.

ASSIMILATION DES SELS ET DES OXIDES MÉTALLIQUES.

Les plantes ne sont pas formées exclusivement d'éléments organiques, elles contiennent, en outre, des matières inorganiques qui sont indispensables à leur développement. On sait, en effet, qu'une plante qu'on brûle laisse toujours une certaine quantité de cendres qui sont formées par des matières inorganiques.

La quantité de cendres n'est pas constante non seulement pour des végétaux différents, mais encore pour des végétaux d'une même espèce, et même pour les diverses parties d'un même végétal. Ainsi, suivant Kirwan et Pertuis, les plantes herbacées donnent plus de cendres que les végétaux ligneux. Deux arbres d'espèce semblable, provenant de sols différents, ne donneront pas la même quantité de cendres, et, dans un même arbre, le tronc donne plus de cendres que les branches, qui en fournissent moins que les feuilles.

Les cendres contiennent ordinairement des sels et des chlorures à base de soude et de potasse, des phosphates terreux et métalliques, de la chaux et de la magnésie caustique ou carbonatée, suivant le degré de calcination des cendres, des silicates et des oxides de fer et de manganèse.

Les substances contenues dans les cendres des plantes se retrouvent également dans les engrais, bien que les plantes qui croissent sur un terrain siliceux soient plus riches en silice que celles d'un terrain calcaire. M. de Saussure a reconnu que les cendres participent plus de la nature des engrais qu'ont reçus les végétaux que du sol sur lequel ils se sont développés; il a vu également que les principes des cendres provenant de végétaux différents cultivés sur le même sol n'y existent pas dans le même rapport, ce qui semblerait prouver que les plantes peuvent s'approprier dans le sol les principes qui conviennent le mieux à leur développement. Il est important de tenir compte de cette observation pour l'établissement des assolements.

Les observations précédentes ne s'appliquent pas aux bois ; le sol reprend alors toute son influence, et elle est telle, que les cendres d'arbres de même espèce, mais qui ont crû sur des sols de nature différente, varient comme le sol d'où elles dérivent. Ainsi M. Berthier a trouvé qu'un

chêne venu sur un sol éminemment calcaire a donné des cendres qui ne contenaient presque que du carbonate calcaire, tandis que les cendres d'un autre chêne renfermaient beaucoup de magnésie et de phosphate calcaire, et que de deux mûriers venus, l'un à Nemours et l'autre en Provence, l'un contenait plus de 0^{gr},10 d'acide sulfurique, tandis que l'autre en contenait à peine quelques traces.

Avant d'étudier le mode d'assimilation de ces substances inorganiques, nous devons faire remarquer que quelques unes d'entre elles qui entrent dans la composition des cendres, telles que les carbonates insolubles, n'existent pas à cet état dans les végétaux, leurs bases étant évidemment combinées avec des acides organiques qui se décomposent pendant la combustion. On ne peut considérer comme inaltérables que les phosphates, les silicates, les chlorures et les sulfates, et encore une partie des sulfates se changent en sulfure par l'action du charbon.

C'est par leurs radicules ou spongioles que les racines aspirent, pour les transmettre aux plantes, les liquides qui tiennent en dissolution les substances inorganiques propres à leur développement. M. Boussingault compare les spongioles à des filtres parfaits qui ne laissent filtrer que des liquides extrêmement limpides; aussi tous les essais pour leur faire absorber un corps solide, quel qu'ait été son état de division et de ténuité, ont été infructueux. La susceptibilité de ces spongioles est telle, que M. de Saussure a remarqué que des plantes plongées dans des dissolutions salines, contenant toutes les mêmes quantités de sels différents, absorbent des proportions variables de sels, et que cette absorption paraissait dépendre de la viscosité que certains sels, tels que l'azotate et l'acétate de chaux, communiquent à l'eau. Si, au contraire, on opère avec des racines dont on a supprimé les spongioles, ou qui en ont été privées par l'action corrosive de certains sels, tels que le sulfate de cuivre, la racine agit alors à la manière d'une tige, et l'absorption est prompte et régulière.

Il était intéressant de constater si cette faculté absorbante des spongioles était absolue pour toutes les dissolutions salines dans lesquelles on les plongeait. M. de Saussure a reconnu par une série d'expériences, que les plantes absorbent toutes les substances qu'on leur présente; mais qu'elles absorbent l'eau dans une plus forte proportion que les sels; de telle sorte que si on leur fait absorber la moitié du liquide salin, celle qui reste contient la plus forte proportion de sel. M. de Saussure a ensuite recherché dans quel rapport deux plantes, un *polygonum* et un *bidens*, plongés dans différentes solutions, absorbent le principe dissous. Les corps employés sont les suivants :

Chlorure de potassium.	15
— de sodium	14
Azotate de chaux.	4
Sulfate de soude	14

Chlorhydrate d'ammoniaque	12
Acétate	8
Sucre	29
Gomme	9
Extrait de terreau	5
Sulfate de cuivre	47

Les résultats des expériences du *bidens* sont à très peu de chose près concordants avec ceux du *polygonum;* les plantes ont constamment absorbé plus de sels alcalins que de sels calcaires.

Mais les spongioles, qui jouent un rôle important dans l'acte de la végétation, auraient-elles aussi la faculté de laisser pénétrer dans les plantes telle substance dissoute plutôt que telle autre? M. de Saussure a encore résolu cette question par des expériences faites sur des dissolutions contenant deux ou trois sels, ou sur des mélanges de sucre et de gomme.

Dans le tableau ci-joint, M. de Saussure a supposé que chaque dissolution représentait 100 parties du sel ou de la substance dissoute. Après avoir fait absorber à la plante la moitié de la dissolution, on analysait celle non absorbée, qui devait contenir 50 parties de sel; la différence indiquait la quantité absorbée.

Poids des substances dans la dissolution soumise à l'expérience. 100 parties en poids.	Poids des substances prises par le *polygonum* en aspirant la moitié de la dissolution.	Poids des substances prises par le *bidens* en aspirant la moitié de la dissolution.
Sulfate de soude effleuri	12	7
Chlorure de sodium	22	20
Sulfate de soude effleuri	12	10
Chlorure de potassium	17	17
Acétate de chaux	8	5
Chlorure de potassium	33	16
Azotate de chaux	4	2
Chlorhydrate d'ammoniaque	16	15
Acétate de chaux	31	35
Sulfate de cuivre	34	39
Azotate de chaux	17	9
Sulfate de cuivre	34	56
Sulfate de soude	6	13
Chlorure de sodium	10	16
Acétate de chaux	traces.	traces.
Gomme	26	21
Sucre	34	46

Ces résultats ont été confirmés par des expériences de même nature, que M. de Saussure a faites sur une menthe poivrée, un pin d'Ecosse et un genévrier.

On pourrait penser, d'après les observations précédentes, que les

spongioles exercent une véritable faculté élective; et cependant M. de Saussure ne paraît pas disposé à admettre cette faculté : il attribue plutôt les différences qu'il a observées dans l'absorption à la viscosité des dissolutions, qui filtraient à travers les spongioles avec plus ou moins de facilité.

On voit donc que l'assimilation des substancesinorganiques solubles se fait facilement au moyen de l'eau qui les fait circuler dans les plantes. Il paraît, au premier abord, plus difficile de se rendre compte de l'absorption des substances inorganiques insolubles, telles que le phosphate de chaux, la silice et quelques oxides métalliques; mais on peut admettre, avec M. de Saussure, que cette insolubilité du phosphate de chaux et de magnésie, par exemple, peut être atténuée par leur conversion en sels doubles : ensuite l'acide carbonique, dont les eaux d'imbibition contiennent toujours une certaine proportion, exerce une action dissolvante sur ces substances; celles que nous considérons comme insolubles dans nos laboratoires, ne le sont probablement pas pour les sucs végétaux, qui les prennent dans un plus grand état de division que celui que nous pouvons obtenir; enfin, ainsi que le fait observer M. Boussingault, il peut arriver que certains sels insolubles, par une action réciproque de sels solubles, ne prennent naissance que dans le tissu même des plantes.

Il est impossible de considérer comme purement accidentelles et conséquemment inutiles, en raison de leur petite proportion, les substances inorganiques que contiennent les végétaux. M. de Saussure fait observer, à cet égard, que personne n'a contesté l'utilité du phosphate de chaux dans l'organisation animale, bien qu'il n'y existe guère, relativement à la masse, que dans la proportion de 1/500.

Nous rappellerons ici les expériences de M. Boussingault, qui démontrent que des plantes, seulement arrosées d'eau distillée, vivent et croissent sur un sol privé de matières salines; mais qu'elles n'acquièrent jamais la vigueur que leur donne le sol qui les contient.

Il est avéré que des plantes marines, dont les cendres sont riches en carbonate de soude, languissent dans un sol privé de sel marin; la bourrache, l'ortie, le soleil et d'autres plantes affectionnent les lieux où se rencontrent des azotates dont on démontre facilement la présence dans les plantes desséchées, et la vigne cesse de prospérer, lorsqu'on ne rend pas au sol dans lequel elle croît la potasse que lui enlève le bitartrate de potasse, dont les vins contiennent une plus ou moins grande proportion.

Tout semble donc prouver que les substances inorganiques des végétaux ne concourent pas moins à leur développement que les autres éléments qui constituent leur matière organique.

L'agriculture a pour objet de produire économiquement une quantité de végétaux plus considérable que celle qu'on a confiée à la terre par les ensemencements, les semis et les plantations.

Les moyens que l'on emploie sont le sol, les engrais, et souvent les végétaux eux-mêmes, lorsqu'ils puisent dans l'atmosphère des éléments de fertilisation qu'ils donnent ensuite au sol.

Il importe beaucoup à l'agriculteur de savoir apprécier la valeur de ces moyens; ce n'est que lorsqu'il a acquis cette connaissance qu'il peut faire le partage de son exploitation en portions qu'il affecte aux différentes cultures, suivant la nature et l'état du sol, suivant l'espèce des plantes qui peuvent l'améliorer ou l'épuiser par leur accroissement, et c'est alors seulement qu'il dirige judicieusement l'emploi des engrais dont il peut disposer.

C'est à ce partage des terres d'une ferme en cultures différentes qu'on a donné le nom d'*assolement*.

L'assolement est *triennal*, lorsque la terre est partagée de manière à produire en trois ans trois récoltes de nature différente :

1° Pommes de terre ;
2° Froment ;
3° Trèfle ;

ou comme c'est le cas dans beaucoup de contrées :

1° Jachères ;
2° Froment ;
3° Avoine.

Il est *quadriennal*, *quinquennal*, etc., quand quatre ou cinq récoltes différentes se succèdent avant que la même récolte revienne sur le sol.

Chaque partie de la division porte le nom de *sole :* sole de pommes de terre, de froment, de trèfle.

On appelle *rotation* le mouvement cultural qui fait succéder le froment à la pomme de terre, le trèfle au froment, pour revenir ensuite à la pomme de terre. Une *culture alterne* est celle qui consiste à faire succéder, les unes aux autres, des plantes de nature différente, sans jamais laisser le sol improductif.

SOL AGRICOLE.

Le sol doit être considéré comme étant destiné à supporter les plantes, à permettre le développement de leurs racines, à leur transmettre quelques uns des principes qu'il contient ; à absorber dans l'atmosphère de l'eau hygrométrique, des gaz que les plantes peuvent s'assimiler ; à recevoir, à conserver ou à laisser écouler, suivant son plus ou moins de perméabilité, l'eau nécessaire à la végétation ; à emmagasiner les engrais et les amendements jusqu'à la transmission de leurs éléments aux plantes ; à recevoir la chaleur nécessaire au développement des végétaux, à la répartir ensuite au moyen de sa faculté conductrice.

Il est rare de trouver un sol qui réunisse toutes les conditions nécessaires à l'accomplissement de ces différentes fonctions ; l'agriculteur a donc à étudier le sol qu'il doit exploiter pour apprécier ses qualités, et suppléer par la culture, les engrais et les amendements à celles qui lui manquent.

Les sols arables ont généralement pour composition le sable, l'argile, le calcaire, et une substance organique connue sous le nom d'*humus* ou de *terreau*.

Il faut encore ajouter à ces aliments du sol, mais en plus faible proportion, des sels magnésiens, des oxides métalliques et des phosphates.

Sous la dénomination de sable, il faut concevoir un agrégat de silice, d'alumine et de sels calcaires coloré par l'humus et l'oxide de fer dans lequel la silice se trouve en grande proportion. L'argile, qui est aussi un agrégat des substances qui existent dans le sable, est surtout remarquable par la quantité d'alumine qu'elle contient. Par sol calcaire, on entend un sol qui, entre autres éléments, contient une substance blanche, crayeuse, effervescente avec les acides, composée d'acide carbonique et de chaux. Enfin, l'humus ne peut pas être considéré, dans nos contrées, comme faisant originairement partie essentielle du sol, comme le sable, l'argile et le calcaire, car il est probable qu'il y a été apporté par les engrais, par les plantes améliorantes, et les terrains défrichés, par les feuilles des arbres qui y préexistaient.

Les agriculteurs appellent *terres légères*, ou sablonneuses, celles dans lesquelles la silice domine ; et *terres fortes*, ou argileuses, celles qui se distinguent par une forte proportion d'alumine.

Cette division du sol, en terre sablonneuse, argileuse et calcaire, n'est cependant pas absolue : entre des terres toutes sablonneuses, argileuses ou calcaires, il existe des terres intermédiaires provenant du mélange du sable et de l'argile en différentes proportions. La qualité des terres arables dépend presque toujours du mélange naturel de ces différents sols en pro-

portions convenables, ou des modifications que leur fait subir la main de l'homme.

SOL SABLONNEUX.

La base des terrains sablonneux est la silice (acide silicique), substance blanche, pulvérulente, insipide, qui existe rarement pure dans les sols arables : on la trouve presque toujours colorée par l'oxide de fer ou l'humus, et mélangée avec l'argile et le calcaire. La silice, en raison de sa forme granuleuse, est peu disposée à retenir l'eau dans les sols où elle domine : les racines des plantes qu'on y cultive se dessèchent promptement ; la facile circulation de l'air entre ses particules augmente encore la sécheresse. Les terres sablonneuses sont peu disposées à absorber et à conserver les principes fertilisants de l'atmosphère et ceux des engrais : aussi exigent-elles une plus grande quantité de fumier que les autres terres, et l'on ne peut guère leur confier que des plantes pouvant prendre à l'atmosphère une partie de ses éléments. Les terres trop sablonneuses sont peu estimées des cultivateurs.

Mais lorsque les terres principalement sablonneuses sont alliées convenablement avec de l'argile, du calcaire et de l'humus, elles constituent un sol d'une bonne qualité, meuble, facile à labourer en toute saison, laissant circuler l'air et l'eau, de manière à tenir fraiches les racines des plantes, perméable aux influences atmosphériques, conservant assez longtemps les engrais pour que les végétaux puissent s'assimiler les résultats de leur décomposition, et pouvant, avec l'aide du fumier et de la culture alterne, produire toute espèce de récolte.

SOL ARGILEUX.

L'argile doit ses principales propriétés à l'alumine qu'elle contient. On sait que cette base happe à la langue, absorbe l'eau et la retient avec persistance ; elle forme pâte avec elle, et constitue, par son mélange avec le calcaire, une substance connue sous le nom de *marne*, qui est bien appréciée par les agriculteurs.

Les terrains argileux sont tout à fait opposés aux sols siliceux. Ces terrains absorbent l'eau abondamment ; l'espèce de pâte qui en résulte se dessèche ensuite avec peine : cette pâte est en quelque sorte imperméable. Aussi les terres qui contiennent une trop forte proportion d'argile sont parfois inondées ; elles sont froides et ne peuvent guère être cultivées qu'au printemps. Cette espèce de sol offre souvent de grandes difficultés au cultivateur ; le soc l'entame difficilement, il se lève en grosses mottes qui se prêtent peu à l'ensemencement.

Les sols, en se desséchant, sont sillonnés de fissures, de crevasses; et même, lorsqu'ils contiennent de l'alumine en excès, ils se refusent à toute espèce de culture, et ne peuvent être employés que dans la fabrication des poteries, des briques et des carreaux.

C'est cependant dans les sols argileux que se trouvent les meilleures terres, lorsque les propriétés de l'alumine sont modifiées par celles de la silice, du calcaire, des oxides métalliques et de l'humus. Cette variété de terre est remarquable par sa couleur d'un brun noirâtre, et par la facilité de son ameublissement : elle a en outre la propriété de retenir l'eau d'imbibition en proportion convenable pour maintenir les plantes dans un état de fraîcheur favorable à leur développement, d'absorber les matières fertilisantes, liquides et gazeuses des engrais, et d'empêcher leur dispersion. M. Caillot a reconnu que du jus de fumier très concentré, traité à chaud par l'argile, se décolore en peu de temps, et que l'argile absorbe le gaz ammoniac, qui peut ensuite être décomposé par les végétaux. Enfin les terres argileuses jouissent de la propriété, bien précieuse pour la végétation, d'absorber facilement l'oxigène de l'air, comme l'a démontré M. de Humboldt.

SOL CALCAIRE.

On donne le nom de *sol calcaire* à une terre dans laquelle domine le carbonate de chaux. Ces sortes de sols, qui occupent souvent une très grande étendue, ont un aspect blanchâtre, comme l'argile et le sable pur; ils se refusent à toute espèce de fertilisation; ils ne deviennent propres à la culture que lorsqu'ils sont mélangés avec d'autres parties du sol : ils sont alors faciles à cultiver, ainsi qu'on le voit en Champagne et dans le midi de la France. Toutefois ils sont peu estimés en raison de leur facile dessiccation et de leur température froide, qui est due en grande partie à leur couleur blanche.

Le calcaire cependant produit d'excellents effets en agriculture : il agit souvent d'une manière mécanique, en divisant les sols par trop sableux ou trop argileux; et de plus, en raison de sa porosité, il absorbe les gaz de l'atmosphère et peut déterminer la production des azotates.

C'est également en raison de cette porosité qu'il absorbe les émanations liquides et gazeuses des engrais et retient l'eau plus facilement que les sols sablonneux, sans présenter l'inconvénient des terres argileuses. Le calcaire peut aussi remplacer le sable pour diviser les terres trop argileuses, et améliorer les terres à blé; il fournit aux plantes, dont la croissance est rapide, la chaux qui leur convient.

SOL VÉGÉTAL.

Il existe dans les sols arables une substance noire, organique, à laquelle les terres doivent en partie leur coloration; cette substance, appelée souvent *extrait de terreau*, étant mélangée avec les différentes espèces de sols, constitue l'*humus*, le *terreau*, la *terre végétale*. Elle a été apportée dans les sols par les enfouissements naturels, comme dans les forêts de l'Amérique, ou par les enfouissements exécutés avec intention par l'agriculteur, en abandonnant dans les terres des racines, des feuilles et des tiges de végétaux ou des engrais.

Cet extrait de terreau, quoique soluble dans les alcalis, ne doit pas être confondu avec l'acide ulmique: il fonctionne dans l'acte de la végétation, en contribuant à échauffer rapidement le sol qui le contient, en absorbant l'eau hygrométrique, en s'appropriant les éléments de l'atmosphère et ceux des engrais, pour constituer des composés ammoniacaux dont les végétaux s'assimilent facilement l'azote; et enfin en donnant naissance à de l'acide carbonique que l'eau dissout.

Dans cet état, l'acide carbonique favorise le premier développement des plantes qui n'ont pas encore de feuilles; il détermine la dissolution des phosphates insolubles, il convertit en bicarbonates solubles les carbonates terreux insolubles, et les dispose ainsi à fournir aux plantes les principes magnésiens et calcaires qui leur sont essentiels.

Le sol qui contient l'extrait de terreau, l'humus, peut être considéré comme un réservoir qui absorbe leurs principes fertilisants, qui les abandonne successivement aux végétaux dans l'état qui convient le mieux à l'assimilation.

On peut supposer, en outre, que le terreau contient une substance organique qui, par sa nature, est comparable aux ferments, et en agissant par sa présence, détermine les phénomènes d'assimilation.

L'oxide de fer existe dans presque tous les sols; il est un de leurs principes colorants, et doit par conséquent contribuer à leur échauffement. De plus, cet oxide n'est peut-être pas sans influence, comme le pense M. Boussingault, sur la production de l'ammoniaque dans les terrains ferrugineux.

Nous reproduirons ici, d'après les traités agricoles de MM. de Gasparin et Boussingault, des tableaux qui indiquent dans quels rapports se trouvent les éléments qui constituent les terres de bonne qualité.

Nous adoptons, avec M. de Gasparin, pour désigner le mélange des principaux éléments des terres arables, le mot anglais *loam*, qui paraît exprimer l'idée d'une terre grasse et fertile.

	Terreau.	Carbonate de chaux.	Argile.	Silice.	Oxide de fer.
Terre excellente de Gabet, près Orange	1	43,5	32,5	20	»
Loam, riche terre argileuse	4	2,0	58,0	36	»
Vallée de Lavon en Angleterre	7	14,0	35,0	41	3
Vallée de Tiviot en Angleterre	8	4,0	42,0	42	4
Loam de Russie. Ce terrain, appelé *tchernoysen*, occupe une étendue de 80,000,000 d'hectares; il est reconnu comme le champ et le potager de la Russie	6,4	1,6	13,5	69,8	7
Terre de jardin fertile	7,3	3,8	52,4	36,5	»

Le tableau suivant est de MM. Thaer et Einhoff.

M. Boussingault fait observer avec raison que les analyses de ce tableau sont toutes mécaniques, et qu'elles seraient peut-être rectifiées, surtout en ce qui concerne le dosage de l'humus, par des procédés analytiques plus exacts.

DÉSIGNATION DES TERRES.	DÉNOMINATIONS USUELLES.	Argile.	Sable.	Calcaire.	Humus.
Argile avec humus	Riche terre à froment	74	10	4	11,5
Id.	*Id.*	81	6	4	8,5
Id.	*Id.*	79	10	4	6,5
Terre marneuse	*Id.*	40	22	36	4
Terre légère avec humus	Terrain de prairies	14	49	10	27
Terrain sablonneux, humus	Riche terre à orge	20	67	3	10
Terrain argileux	Bonne terre à froment	58	36	2	4
Terrain marneux	Terre à froment	56	30	12	2
Terrain argileux	*Id.*	60	38	»	2
Terrain glaiseux	*Id.*	48	50	»	2
Glaise	*Id.*	68	30	»	2
Terrain glaiseux	Terre à orge de 1re classe	38	60	»	2
Id.	*Id.* de 2e classe	33	65	»	2
Glaise sablonneuse	*Id.* *Id.*	28	70	»	2
Id.	Terre à avoine	23,5	75	»	1,5
Sable argileux	*Id.*	18,5	80	»	1,5
Id.	Terre à seigle	14	85	»	1
Terrain sablonneux	*Id.*	9	90	»	1
Id.	*Id.*	4	85	»	0,75
Id.	*Id.*	2	97,5	»	0,5

S'il est important pour la science agricole d'apprécier les propriétés chimiques de quelques éléments du sol, il faut reconnaître aussi que la fertilité des sols dépend souvent de leurs propriétés physiques.

On conçoit, en effet, toute l'influence que peut exercer sur une culture la faculté de certains sols d'absorber l'eau hygrométrique et les substan-

ces gazeuses ; il faut tenir compte également de leur densité, de leur ténacité, de leur propriété d'absorber le calorique et de l'abandonner.

L'étude de ces propriétés physiques des différents sols a été l'objet d'un travail complet que l'on doit à M. Schübler. Nous reproduirons ici ses principaux résultats.

Résultats des expériences sur la densité des terres.

DÉSIGNATION DES TERRES.	PESANTEUR SPÉCIFIQUE de l'eau 1.	POIDS DU LITRE DE TERRE COMPRIMÉE.	
		Sèche.	Humide.
		kilog.	
Sable calcaire	2,822	2,085	2,605
Sable siliceux	2,753	2,044	2,494
Gypse	2,358	1,676	2,350
Argile maigre	2,701	1,799	2,386
Argile grasse	2,652	1,621	2,194
Argile pure	2,591	1,376	2,126
Terre calcaire fine, carbonate de chaux	2,468	1,006	1,758
Humus	1,225	0,632	1,428
Terre de jardin	2,332	1,499	1,744
Terre arable d'Hoffwyll	2,401	1,537	2,180
Terre arable du Jura (1)	2,526	1,731	2,126

Résultats des essais faits sur l'imbibition des différentes terres.

DÉSIGNATION DES TERRES.	EAU ABSORBÉE PAR 100 PARTIES de terre.	UN LITRE DE TERRE MOUILLÉE CONTIENT	
		Eau.	Terre.
Sable siliceux	25	0,499	1,995
Gypse (à l'état hydraté)	27	0,501	1,855
Sable calcaire	29	0,582	2,031
Argile maigre	40	0,682	1,654
Argile grasse	50	0,730	1,464
Argile pure	70	0,875	1,251
Terre calcaire fine	85	0,808	0,950
Humus	190	0,935	0,493
Terre de jardin	89	0,821	0,923
Terre arable d'Hoffwyll	52	0,745	1,435
Terre arable du Jura	48	0,689	1,437

(1) « A cette liste, M. Schübler ajoute la magnésie carbonatée, mais j'ai quelque raison de penser, dit M. Boussingault, que l'auteur a opéré sur la *magnesia alba*, qui ne répond point du tout au carbonate de magnésie qui se rencontre effectivement dans certains sols. J'ai cru devoir, par conséquent, supprimer toutes les observations qui se rapportent à cette magnésie carbonatée. »

Résultats des expériences faites sur la ténacité, la cohésion et l'adhérence des terres.

DÉSIGNATION DES TERRES.	Ténacité de la terre sèche, celle de l'argile étant 100.	Ténacité exprimée en poids.	Cohésion à l'état humide, adhérence verticale au fer et au bois sur un diamètre carré.	
			Fer.	Bois.
Sable siliceux	»	»	0,17	0,19
Sable calcaire	»	»	0,19	0,20
Terre calcaire fine	5,0	0,55	0,65	0,71
Gypse	7,3	0,81	0,49	0,53
Humus	0,7	0,97	0,40	0,42
Argile maigre	57,3	6,36	0,35	0,40
Argile grasse	68,8	8,64	0,48	0,52
Terre argileuse	83,3	9,25	0,78	0,86
Argile pure	100,0	11,10	1,22	1,32
Terre de jardin	7,6	0,64	0,29	0,34
Terre d'Hoffwyll	33,0	3,66	0,26	0,28
Terre du Jura	22,0	2,44	0,24	0,27

Résultats des essais faits sur la dessiccation des terres.

DÉSIGNATION DES TERRES.	100 parties d'eau de la terre perdent en 4 heures et à 18°,75.
Sable siliceux	88,4
Sable calcaire	75,9
Gypse	71,7
Argile maigre	52,0
Argile grasse	4,57
Terre argileuse	34,9
Argile pure	31,9
Calcaire en poudre fine	28,0
Humus	20,5
Terre de jardin	24,3
Terre arable d'Hoffwyll	32,0
Terre arable du Jura	40,1

Tableau des essais faits sur les propriétés hygrométriques des terres.

DÉSIGNATION DES TERRES.	300 centigrammes de terres étendues sur une surface de 36,000 mètres carrés ont absorbé en			
	12 heures.	24 heures.	48 heures.	72 heures.
Sable siliceux	»	»	»	»
Sable calcaire	1,0	1,5	1,5	1,5
Gypse	0,5	0,5	0,6	0,5
Argile maigre	10,5	13,0	14,0	14,0
Argile grasse	12,5	15,0	17,0	17,5
Terre argileuse	15,0	18,0	24,0	24,5

DÉSIGNATION DES TERRES.	500 centigrammes de terres étendues sur une surface de 36,000 mètres carrés ont absorbé en			
	12 heures.	24 heures.	48 heures.	72 heures.
Argile pure	18,5	21,0	23,0	24,5
Calcaire en poudre fine	13,0	15,5	17,5	17,5
Humus	40,0	48,5	55,0	60,0
Terre de jardin	17,5	22,5	25,0	26,0
Terre arable d'Hoffwyll	8,0	11,5	11,5	11,5
Terre arable du Jura	7,0	9,5	10,0	10,0

Tableau de la conductibilité des terres pour la chaleur.

DÉSIGNATION DES TERRES.	Faculté de retenir la chaleur, celle du sable calcaire étant 100.	Temps que 393 c. c. de terre mettent à se refroidir de 62°,5 à 21°,2, l'air ambiant étant à 16°,2. h. m.
Sable calcaire	100,0	3,30
Sable siliceux	95,6	3,27
Gypse	73,6	2,34
Argile maigre	76,9	2,41
Argile grasse	71,1	2,30
Terre argileuse	68,4	2,24
Argile pure	66,7	2,19
Calcaire en poudre fine	61,8	2,10
Humus	49,0	1,43
Terre de jardin	64,8	2,16
Terre arable d'Hoffwyll	70,1	2,27
Terre arable du Jura	74,3	0,36

Tableau de l'échauffement des terres exposées au soleil.

DÉSIGNATION DES TERRES.	Température maxima de la couche supérieure, la température moyenne de l'air ambiant étant 25°.	
	Terre humide. Deg. centig.	Terre sèche. Deg. centig.
Sable siliceux gris jaunâtre	37,25	44,75
Sable calcaire gris blanchâtre	37,38	44,50
Gypse clair gris blanchâtre	36,25	43,62
Argile maigre jaunâtre	36,75	44,12
Argile grasse	37,25	44,50
Terre argileuse	37,38	44,62
Argile pure gris bleuâtre	37,50	45,00
Terre calcaire blanche	35,63	43,00
Humus gris noir	39,75	47,37
Terre de jardin gris noir	37,56	45.25
Terre arable d'Hoffwyll grise	36,88	44.25
Terre arable du Jura grise	36,50	43,75

D'après ces généralités sur les caractères des bonnes terres arables, on doit concevoir qu'il existe un grand nombre de sols qui exigent des modifications notables pour devenir propres à la culture. En effet, un sol trop argileux, trop tenace, doit nécessairement être modifié et ramené par son mélange avec du sable calcaire à un état plus léger, plus propre à la culture. Le sol sablonneux, sec, retenant difficilement l'eau, peu propre à s'assimiler les émanations atmosphériques, doit être amélioré par son mélange avec des éléments du sol, tels que l'argile, le calcaire, doués des propriétés qui lui manquent.

C'est par l'introduction des substances organiques qu'on parvient à donner à un sol la quantité d'humus nécessaire pour le rendre fertile.

Quoique un agriculteur expérimenté discerne facilement à la simple inspection d'un sol, et peut-être aussi en observant comment se comportent les différentes récoltes qu'il lui a confiées, le genre d'amélioration qu'il réclame, il agirait plus rationnellement s'il connaissait d'une manière précise la nature et la quantité de ses éléments.

ANALYSE DES TERRES ARABLES.

L'examen des terres arables peut être fait mécaniquement par une simple lévigation, au moyen de laquelle on dose approximativement le sable et l'argile qui est entraînée par l'eau. Mais les cultivateurs éclairés doivent avoir recours à l'analyse chimique qui leur permet de déterminer exactement les parties constitutives du sol.

Par l'analyse chimique d'un sol, on a pour but de déterminer principalement les quantités de sable, d'argile, de calcaire et d'humus que peut contenir une terre arable.

Avant de procéder au dosage de ces éléments, il faut d'abord expulser de la terre à analyser la quantité d'eau qu'elle peut contenir, en procédant à une température qui ne soit pas assez élevée pour déterminer la décomposition de l'humus. On opère cette dessiccation en chauffant pendant deux ou trois heures, dans un tube de verre placé verticalement dans un bain d'huile, un poids connu de terre dont on aura séparé, par un criblage préalable, quelques débris organiques et des graviers qui ne peuvent être considérés comme faisant partie du sol arable. On peut cependant déterminer leur rapport avec la terre réelle, en les pesant d'abord, en calcinant, puis en pesant le résidu de la calcination : le poids sera celui des graviers, et la perte indiquera celui de la matière organique. On retire de temps en temps le tube du bain ; on le pèse après l'avoir bien essuyé, et l'on réitère cette opération jusqu'à ce que deux pesées, faites à quelque distance l'une de l'autre, n'accusent plus aucune perte. La différence de poids entre la terre chauffée et non chauffée indique la quantité d'eau que contenait le sol.

La terre, ainsi desséchée, doit être renfermée dans un flacon bouchant exactement pour éviter les effets hygrométriques : elle servira aux opérations analytiques subséquentes que nous allons indiquer.

ANALYSE PAR LÉVIGATION.

Si l'on se proposait seulement de déterminer les quantités approximatives de sable et d'argile contenues dans le sol, ce qui peut suffire à l'agriculteur lorsqu'il s'agit d'un marnage, on soumettrait la terre à une simple lévigation en opérant de la manière suivante :

Dans un flacon à goulot renversé, on introduit un poids déterminé de terre desséchée ; on verse de l'eau chaude pour enlever les substances solubles, on agite, on laisse reposer pendant quelques instants, puis on décante : le sable se précipite et l'argile reste en suspension dans l'eau, On réitère cette opération tant que l'eau ne s'éclaircit pas promptement; alors on laisse reposer l'eau dans laquelle l'argile était en suspension ; on filtre, on sèche le filtre et l'on enlève l'argile pour la sécher au bain d'huile à 140°. On opère de la même manière pour le sable, et l'on détermine par des pesées la quantité de ces deux corps. L'argile et le sable, ainsi séparés l'un de l'autre, retiennent la partie insoluble de l'humus ; il suffit de les chauffer jusqu'au rouge dans un creuset pour faire disparaître cette matière organique avec laquelle ils étaient mélangés. La différence de poids, avant et après la calcination, fait reconnaître la proportion de substance organique contenue dans la terre.

ANALYSE CHIMIQUE DES TERRES ARABLES.

Une analyse chimique régulière a pour objet de déterminer le poids de chacune des substances que contient le sol arable, telles que les carbonates calcaires et magnésiens, la silice, l'alumine, l'humus, les oxides métalliques et quelques sels dont l'analyse des cendres indique la présence.

Pour déterminer le poids des carbonates calcaires ou magnésiens, on verse avec précaution de l'acide acétique ou de l'acide azotique étendu sur un poids déterminé de terre placée dans une capsule en porcelaine et délayée dans de l'eau distillée ; on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus aucun dégagement d'acide carbonique ; on laisse déposer, on décante sur un filtre la liqueur qui surnage, on lave le dépôt avec de l'eau distillée ; on réunit à la liqueur filtrée les eaux de lavage, et l'on y verse de l'ammoniaque. Cette addition détermine un précipité d'alumine et d'oxides métalliques ; on le recueille sur un filtre, on le lave, et l'on verse dans les liqueurs une dissolution d'oxalate d'ammoniaque en excès, qui forme un précipité si les terres contiennent de la chaux. On jette sur un filtre l'oxalate insoluble, on le lave, et on le calcine dans un creuset de platine jusqu'à ce que le charbon du filtre ait tout à fait

disparu ; on verse sur le résidu froid, qui est de la chaux caustique, une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque pour convertir ce résidu en carbonate ; on dessèche à un feu doux pour éviter toute projection hors du creuset; on chauffe au rouge naissant, et l'on pèse le creuset, dont l'excès de poids exprime la quantité de carbonate de chaux contenue dans le sol analysé.

Pour connaître le poids du carbonate de magnésie, on réunit toutes les liqueurs desquelles s'est précipité l'oxalate de chaux, et qui tiennent en dissolution l'azotate ou l'acétate de magnésie; on les évapore jusqu'à siccité, on calcine le résidu dans un vase de platine jusqu'à la température du rouge obscur, à laquelle se décompose le sel magnésien; on verse de l'eau distillée sur le résidu, on filtre, on lave, et l'on calcine pour obtenir la magnésie.

Nous avons dit qu'après avoir traité par un acide la terre à essayer, on versait dans la liqueur filtrée de l'ammoniaque qui pouvait déterminer un précipité d'alumine, d'oxide de manganèse, et surtout d'oxide de fer.

Pour déterminer le poids de ces oxides, on fait bouillir le filtre qui les a reçus, ainsi que l'alumine, dans une dissolution de potasse caustique qui dissout l'alumine; on étend d'eau, et l'on verse sur un filtre qui retient les oxides de fer et de manganèse que l'on sépare par des méthodes que nous avons décrites précédemment.

Les sols contiennent aussi quelquefois du sulfate de chaux. M. Boussingault conseille, pour en déterminer la quantité, de réduire en poudre de la terre préalablement privée de son humus par un grillage, d'en faire bouillir dans une capsule de cuivre ou d'argent, pendant quelque temps, 100 gram. dans un demi-litre d'eau distillée, en ayant soin par des additions d'eau de la maintenir toujours au même volume; de filtrer, de laver et de ramener la liqueur par l'évaporation à 1 ou 2 décilitres, dans lesquels on verse un égal volume d'alcool, qui ne dissout pas le sulfate de chaux ; il suffit alors de le filtrer, de le laver avec de l'alcool faible, de le dessécher, de le calciner et de le peser.

Ainsi que le fait remarquer M. Boussingault, on peut avoir un grand intérêt à constater la présence des phosphates dans un sol arable, et même à les doser, car les céréales contiennent des phosphates de chaux et de magnésie en quantité assez considérable. M. Liebig pense même qu'elles ne peuvent se développer et parvenir à maturité sans phosphate de magnésie.

La détermination des phosphates peut être faite par la méthode de M. Berthier, que nous avons fait connaître en traitant de l'analyse des fontes.

On opère la séparation de la silice contenue dans un sol arable en traitant dans un creuset d'argent un poids déterminé de ce sol réduit en

poudre impalpable par trois fois son poids d'hydrate de potasse ou de soude. On chauffe jusqu'à ce que le mélange devienne en pâte liquide. Lorsqu'il est refroidi, on place le creuset dans une capsule de porcelaine contenant de l'eau distillée et de l'acide chlorhydrique ; on élève la température : toute la matière abandonne le creuset et se dissout. On évapore alors à sec pour chasser l'excès d'acide ; on traite ensuite par de l'eau distillée, qui dissout les chlorures en laissant la silice isolée, qu'il suffira de recueillir sur un filtre, de dessécher et de peser.

Si, dans la dissolution dont on a séparé la silice, on verse de l'ammoniaque, on précipite l'alumine, l'oxide de fer, etc. ; on recueille le précipité sur un filtre, qu'on introduit dans un vase contenant une dissolution concentrée de potasse ; on fait bouillir pour faciliter la dissolution de l'alumine ; on étend d'eau, on filtre et on lave pour séparer l'oxide de fer. Dans la liqueur filtrée, qui est une dissolution d'alumine dans la potasse, on verse de l'acide azotique jusqu'à saturation ; on fait évaporer jusqu'à siccité ; on calcine pour décomposer l'azotate d'alumine, et l'on obtient ainsi le poids de l'alumine.

Pour déterminer avec précision la quantité d'humus qui existe dans une terre arable, comme l'humus est une véritable substance organique qui contient ordinairement de l'oxigène, de l'hydrogène, du carbone et de l'azote, le mieux est d'avoir recours aux procédés d'analyse organique que nous avons fait connaître au commencement de ce volume, en insistant surtout sur la détermination du carbone et de l'azote.

Après avoir indiqué les procédés qui permettent d'apprécier la valeur d'un sol sous le rapport des éléments qui le constituent, nous parlerons des modifications qu'on peut lui faire subir lorsque sa constitution n'est pas de nature à remplir l'objet de l'agriculteur, ou lorsque des cultures réitérées l'ont épuisé. Cette partie de la science agricole doit être considérée sous deux rapports différents :

1° Lorsqu'il s'agit de modifier la nature du sol trop sableux, trop abondant en silice, de le rendre plus apte à absorber les émanations atmosphériques ou à conserver l'eau qu'il laisse trop facilement écouler.

2° Lorsqu'on se propose de rendre une terre trop argileuse plus meuble, moins humide, moins compacte, et d'augmenter ses facultés absorbantes.

Ces modifications ne peuvent être apportées que par l'introduction d'éléments doués de propriétés opposées à celles de l'élément qui domine dans l'un ou l'autre sol. Ainsi, dans un terrain trop sableux, il faudra introduire du calcaire ou de l'argile, et presque toujours l'un et l'autre ; la terre trop forte, au contraire, devra recevoir du sable, et surtout du calcaire. Ces moyens mécaniques de modifier des sols arables portent le nom d'*amendements minéraux*.

Lorsque les terres arables ne contiennent plus que de petites quantités d'humus, et qu'on remarque par la quantité et la qualité des récoltes qu'elles ont perdu de leur fertilité; si on leur confie des plantes qui ont puisé dans le sol, et non dans l'atmosphère, leurs moyens d'alimentation; si enfin, par des labours profonds, on a ramené à la surface un sous-sol dans lequel la végétation n'a pas encore pénétré, il est certain qu'un pareil sol est épuisé et qu'il faut lui rendre des substances organiques azotées connues sous le nom d'*engrais*.

AMENDEMENTS MINÉRAUX.

Les amendements minéraux sont la chaux et la marne.

La chaux employée comme amendement dans le *chaulage* absorbe l'eau atmosphérique pour passer à l'état d'hydrate; de plus, elle se combine à l'acide carbonique de l'air et des engrais pour former du carbonate qui conserve toujours le même état de ténuité que l'hydrate. Elle décompose les sels ammoniacaux et fournit ainsi aux plantes de l'ammoniaque ou ses éléments. Elle peut réagir sur les éléments de l'air pour produire des azotates qu'on trouve en quantité notable dans plusieurs plantes; elle s'interpose entre les particules des sols trop abondants en silice ou en alumine; enfin, par son mélange avec de la terre et différentes substances organiques, elle forme un engrais fertilisant appelé *compost*, très apprécié dans plusieurs localités.

Selon M. Liebig, l'efficacité du chaulage des terrains argileux peut encore se justifier par la mise en liberté de la potasse et de la soude provenant des silicates de ces bases qui, dans les argiles, sont combinés avec l'alumine, et qui, au contact de la chaux, se transforment en silicate de chaux.

M. Kuhlmann, dans des recherches relatives à la production des chaux hydrauliques, après avoir constaté la rapide et complète décomposition des silicates de potasse ou de soude par la chaux, a reconnu que le carbonate de chaux lui-même agit énergiquement sur ces silicates par la voie humide, en les transformant en carbonates et en donnant naissance à du silicate de chaux hydraté. Ces faits viennent à l'appui de l'opinion de M. Liebig, et doivent conduire à admettre l'efficacité de la chaux caustique pour déplacer la potasse et la soude des silicates doubles engagés dans l'argile et sur lesquels l'eau seule n'aurait qu'une action très lente. Par suite de ces transformations attribuées au chaulage, l'argile perdrait de sa plasticité, et la potasse et la soude, mises en liberté, concourraient à augmenter la fertilité de la terre.

On connaît dans les arts plusieurs espèces de chaux, la chaux grasse, la chaux maigre, la chaux hydraulique et la chaux magnésienne. La chaux grasse, qu'on considère comme la plus pure, parce qu'elle pro-

vient d'un carbonate qui contient peu de substances étrangères, est celle dont on fait usage en agriculture.

Son emploi nécessite quelques précautions. Il faut se rappeler que la plupart de ses propriétés utiles à l'agriculture se développent sous la condition d'une grande division. Pour obtenir ces résultats, on doit chauler avec de la chaux fraîchement calcinée ou conservée à l'abri de l'eau hygrométrique; sans cette précaution, on multiplierait inutilement les frais de transport, car l'hydrate de chaux contient un cinquième d'eau. Il faut s'abstenir, en outre, de chauler par un temps humide, car alors la chaux se grumèle; sa répartition est beaucoup plus difficile, elle absorbe moins promptement l'acide carbonique, elle conserve plus longtemps sa causticité, et elle peut dans cet état exercer une influence fâcheuse sur les racines des plantes. C'est ordinairement à la fin de l'été, lorsque les terres sont sèches, qu'on procède au chaulage. Pour certaines cultures, telles que celles de la betterave et de la pomme de terre, on chaule avant la plantation.

Pour incorporer la chaux vive dans un sol, on en forme des tas de 25 à 30 litres, espacés de 5 ou 6 mètres. Lorsqu'elle est réduite en poudre impalpable par l'hydratation, on l'étend aussi régulièrement que possible avec des pelles; on achève la répartition en faisant passer la herse sur le terrain chaulé et en le soumettant à quelques légers labours.

On emploie quelquefois des quantités de chaux très variables sur des sols qui ont cependant quelques similitudes. Ainsi, lorsqu'en France on met en moyenne annuellement de 3 à 5 hectolitres de chaux par hectare, on en répand de 8 à 10 en Allemagne, et, en Angleterre, la quantité s'élève de 100 à 600 hectolitres.

Il est prudent, ainsi que le recommande M. Boussingault, de ne se déterminer pour un chaulage quantitatif qu'après quelques essais préalables.

Le moment où les terres réclament le chaulage est celui où l'on voit reparaître les mauvaises plantes acides des terrains siliceux.

Lorsqu'il s'agit d'introduire l'élément calcaire dans un sol qui en est privé, ou qui n'en contient qu'une faible proportion, on emploie avec quelque avantage de la craie poreuse ou délitable; mais, dans ce cas, il faut que ce calcaire ait subi l'influence des pluies d'automne et des gelées pour arriver à un état de désagrégation convenable.

MARNAGE.

Il est rare que l'agriculteur soit obligé de recourir à l'emploi du calcaire seul pour modifier le sol qu'il exploite. Il existe dans un grand nombre de sous-sols, à une plus ou moins grande profondeur, un mélange de craie et d'argile, connu sous le nom de *marne*, qui fournit à

l'agriculture un de ses plus puissants moyens. Suivant M. de Gasparin, tous les efforts pour imiter cette production géologique naturelle ont été infructueux, et l'on n'a obtenu que des produits ayant des propriétés tout à fait différentes de celles de la marne naturelle.

Le carbonate de chaux existe dans les marnes depuis 15 jusqu'à 90 pour 100; dans certaines marnes, l'argile est remplacée par le sable : d'où la désignation de *marne argileuse*, *marne sablonneuse*. Il est important de s'assurer, par l'analyse du sol à marner et par celle de la marne, des éléments quantitatifs de l'un et de l'autre ; car ce serait une opération inutilement dispendieuse d'introduire dans un sol calcaire, argileux ou sablonneux, une marne qui ne lui apporterait que des éléments dont il est suffisamment pourvu.

De quelque nature que soit la marne destinée à modifier un sol, elle doit avoir pour principale propriété d'être sensible aux influences atmosphériques et de se déliter promptement ; car qu'elle agisse mécaniquement en s'interposant dans un sol trop argileux ou trop sablonneux, ou chimiquement en raison de la faculté absorbante de son calcaire, ou enfin qu'elle apporte avec elle, ainsi que l'ont observé MM. Boussingault, Payen et de Gasparin, une proportion notable d'azote (1 et 2 millièmes), cette action sera d'autant plus assurée que la marne sera dans un plus grand état de division.

Il existe des marnes qui subissent les influences atmosphériques en très peu de temps, tandis qu'on en trouve qui ne se délitent qu'après une exposition à l'air d'une année et plus ; on remarque que ce ne sont pas les marnes compactes, à aspect marbré, qui présentent cet inconvénient, mais celles à forme de poudingue, dans lesquelles le carbonate de chaux se réunit en noyaux qui ne se délitent pas.

Il n'existe pas de documents positifs sur la quantité de marne à employer sur un sol à marner ; il paraît que souvent on abuse de ce moyen. M. Puvis, dans d'excellents mémoires sur cette question agricole, établit qu'il est inutile de recourir au marnage pour tout sol qui contient plus de 9 p. 100 de calcaire, tandis qu'il est nécessaire d'employer cet élément sur les terres qui n'en contiennent pas des proportions convenables.

On doit apporter dans l'emploi de la marne le même soin que pour le chaulage : on doit en faire de petits tas placés à égales distances, ne les répartir que lorsqu'ils sont complétement délités, ce qui exige assez souvent le concours alternatif de la chaleur de l'été et des gelées ; l'eau pénètre alors les marnes, les divise et les fait éclater.

L'effet du marnage est incontestable : on a vu les produits en céréales d'un sol marné doubler et presque tripler par cette opération agricole; mais l'effet de cet amendement doit être limité par la quantité de chaux que les plantes enlèvent au sol marné, et par la richesse de la marne en élément calcaire.

On cite quelques départements (Ain, Saône-et-Loire, Jura) dont une partie des terres trop tenaces a été modifiée par l'addition d'une certaine quantité de sable ; mais cette opération a l'inconvénient d'introduire dans le sol une substance presque inerte, ne contenant pas de substances organiques, qu'il faudrait en quelque sorte *azoter* par son expansion dans les écuries ou dans les cours de ferme.

M. Caillat cite l'emploi, en Angleterre et en Ecosse, de l'argile calcinée, dans le rapport de 270 à 340 hectolitres par hectare sur des terres très fortes, lorsqu'on ne peut disposer de marnes calcaires ou argileuses.

Cette opération peut être faite avec assez d'économie, lorsqu'on peut faire servir à la calcination de l'argile les végétaux qui ont poussé sur le sol même, comme dans l'*écobuage :* on a même ainsi l'avantage de rendre au sol des éléments minéraux des végétaux mis à nu par l'incinération.

L'argile ainsi préparée peut encore agir à la manière du sable et du calcaire sur les terres tenaces, et si la calcination n'a pas été trop vive, elle peut avoir conservé assez de porosité pour absorber quelques uns des principes fertilisants de l'atmosphère.

PLATRAGE.

Le gypse est formé de 80 parties de sulfate de chaux et de 20 parties d'eau. Dans cet état, il est appelé *plâtre cru :* on lui donne le nom de *plâtre cuit* lorsqu'on lui a enlevé par la calcination son eau de cristallisation. On peut l'employer dans l'agriculture sous l'un ou l'autre état ; seulement le plâtre cuit se réduit facilement en poudre, et son expansion sur les plantes ne présente pas autant de difficultés que le plâtre cru.

Bien que dans certaines localités on fasse usage du plâtre en l'incorporant dans le sol au moment des labours d'automne, on l'emploie plus généralement en saupoudrant les plantes le matin, lorsqu'elles sont encore humides. M. Boussingault pense que cette méthode a pour effet de répartir plus également le plâtre, qui ne se détache des plantes que lentement, à mesure qu'elles se dessèchent ou que le vent les agite.

C'est un fait acquis à l'agriculture, que le plâtrage ne doit être exercé que sur des terres convenablement engraissées, et qu'il est sans aucun effet sur les terres maigres et appauvries.

Les quantités de plâtre employées par hectare de terre varient de 200 à 2000 kilogrammes ; la limite de cet emploi paraît être la valeur de cette substance.

L'efficacité du plâtrage sur les plantes n'est pas générale. Le plâtre convient aux légumineuses, au trèfle, au sainfoin, à la luzerne ; mais son action est presque nulle sur les prairies naturelles, les récoltes sarclées et les céréales.

Si l'on a pu se rendre un compte assez satisfaisant du mode d'action des amendements minéraux et des engrais dans la végétation, il n'en est

pas ainsi de celui du plâtre sur lequel les meilleurs esprits sont encore divisés.

Ainsi, M. Liebig n'attribue au plâtre d'autre faculté que celle de convertir en sulfate d'ammoniaque le carbonate de cette base, tenu en dissolution dans les eaux de pluie, ou provenant des engrais, et qui tend toujours à se volatiliser en privant le sol de la plus grande partie de ses principes azotés.

M. de Gasparin pense qu'il faut tenir compte de cette opinion; mais il croit qu'elle est insuffisante pour expliquer l'effet du plâtre, qui ne se manifeste pas sur toutes les plantes, et surtout sur les céréales.

M. de Gasparin admet que le plâtre agit sur un certain nombre de végétaux en leur fournissant un des principaux éléments de leur composition.

M. Boussingault, ayant examiné les cendres de trèfle provenant de récoltes plâtrées et non plâtrées, a trouvé que la quantité de sulfate de chaux n'était pas en rapport avec l'amélioration produite par le plâtrage; il a reconnu, en outre, que les plantes qui éprouvent le meilleur effet du plâtrage ne sont pas celles dont la constitution exige l'intervention des sulfates. Considérant en outre, qu'en Flandre, on substitue au plâtre la chaux éteinte, les cendres de bois et de tourbe, qui contiennent du carbonate de chaux en forte proportion. M. Boussingault est disposé à admettre que le plâtre n'est efficace qu'en apportant de la chaux dans le sol.

Quoi qu'il en soit de ces différentes théories, l'emploi du plâtre produit en agriculture des effets extrêmement remarquables : les plantes qui ont reçu cet amendement, se distinguent par leur port et leur vigueur; et il n'est pas rare d'obtenir, par le plâtrage des prairies artificielles, des récoltes doubles de celles qui n'ont pas reçu cet amendement.

EMPLOI DU SEL (CHLORURE DE SODIUM) EN AGRICULTURE.

Les effets que le sel marin exerce sur les végétaux ont été différemment appréciés par les agriculteurs : les uns le considèrent comme nuisible; les autres pensent, au contraire, que ce corps peut être employé avec beaucoup d'avantage dans certaines localités.

L'action du sel, comme engrais inorganique, a été examinée récemment par M. Becquerel, et les résultats de ses expériences sont consignés dans un ouvrage spécial sur les engrais, auquel nous renvoyons.

Il paraît certain que le sel produit de bons effets lorsqu'on le répand sur des terrains argileux et marnés; il agit, soit comme corps excitant, soit comme pouvant fournir aux végétaux, à défaut de potasse, la soude qui est nécessaire à leur développement.

La quantité de sel que l'on doit employer dépend de la nature du sol et de celle du sous-sol ; si le sous-sol est perméable, il peut arriver que le sel ajouté ne produise aucun effet, et qu'il soit entièrement entraîné par les pluies.

Au reste, comme l'a parfaitement établi M. Chevreul, le sel n'est utile aux végétaux que dans certaines proportions, au delà desquelles il leur nuit évidemment. Pour évaluer ces proportions, il faut avoir égard aux quantités de sel déjà contenues dans les engrais, le sol et l'eau souterraine qui peut arriver aux racines.

DRAINAGE.

Nous avons signalé les inconvénients que présente pour la culture un sol fortement argileux ; ces inconvénients, déjà bien grands lorsqu'il s'agit du sol labourable, ne le sont pas moins lorsqu'au-dessous de celui-ci se trouve un sous-sol argileux, qui présente à l'écoulement des eaux une espèce d'imperméabilité, et qui rend alors le sol arable humide, froid et marécageux. Cette circonstance enlève souvent à la culture des sols de bonne qualité qu'on ne peut cultiver et récolter qu'à des époques de l'année très avancées; les prairies ne donnent plus qu'une herbe âcre, dure, peu succulente, et souvent mélangée de plantes impropres à la nourriture des animaux, et qui ne croissent qu'à la faveur de l'humidité du sol.

Pour prévenir les effets de cette imperméabilité, on a essayé de pratiquer à la surface du sous-sol des rigoles en cailloutis, destinées à laisser écouler l'excès d'eau du sol arable, et à faire ainsi l'office d'un sol perméable; ce procédé est pratiqué, en Angleterre et en Ecosse, sous le nom de *drainage*. Mais il arrive souvent que les interstices du cailloutis se remplissent de terre, s'obstruent en partie, et que l'écoulement de l'eau ne s'opère qu'imparfaitement.

On a substitué récemment, à ce mode de drainage en cailloutis, des rigoles pratiquées à 1 mètre 32 centimètres, et séparées, suivant quelques auteurs, de 10 à 12 mètres, et, suivant d'autres, de 16 à 18 mètres ; on place dans ces rigoles des tuyaux en terre cuite de 33 centimètres de longueur, dont le diamètre varie de 2 à 3 centimètres; ces tuyaux s'ajustent les uns dans les autres, et, à la profondeur où ils se trouvent placés, ils ne peuvent être atteints par la charrue. L'eau s'introduit au point d'ajutage et s'écoule d'une manière continue lorsque le sol est humide. Pour augmenter la porosité, et par conséquent la faculté absorbante de ces tuyaux, on a proposé d'ajouter à la terre qui sert à la confection des tuyaux, une certaine quantité de charbon en poudre; mais ce procédé est peu employé.

La dépense qu'occasionne le drainage dépend de la nature du sol et de la confection des tuyaux. Cette fabrication se fait, en Angleterre,

avec une grande économie; elle s'exécute souvent sur la ferme même, au moyen de machines très simples : le mille de tuyaux de 2 à 3 centimètres de diamètre, sur 33 centimètres de longueur, revient à 6 ou 8 fr. La dépense de cet assainissement est évaluée moyennement à 220 fr. l'hectare.

Le drainage produit en Angleterre des résultats si avantageux, que le parlement anglais, en votant 75 millions de francs pour les encouragements à donner à l'agriculture, a recommandé qu'une partie de cette somme fût consacrée au drainage.

Il serait à désirer qu'une mesure semblable, prise en France, pût rendre à l'agriculture des terrains qui sont encore incultes.

ENGRAIS.

Quelle que soit la nature des amendements minéraux qui ont été employés pour fertiliser les terres arables, il arrive une époque où les engrais deviennent tout à fait insuffisants, en ce qu'ils ne donnent aux plantes qu'une partie des substances nécessaires à leur développement : les végétaux croissent dans un sol ainsi amendé, mais ils sont maigres et chétifs; leur récolte ne dédommage que très imparfaitement le cultivateur de ses soins et de ses dépenses. Pour rétablir dans le sol une fertilité convenable, il faut y introduire ce mélange de matières organiques végétales et animales en décomposition, auquel on a donné le nom d'*engrais*, qui apporte dans le sol, avec le carbone, l'oxigène, l'hydrogène et l'azote, des phosphates, des carbonates, des azotates, des sulfates, des silicates, des chlorures, etc., que les plantes s'assimilent et qui conviennent à leur développement.

M. Boussingault considère comme *engrais normal* celui que dans une ferme on retire des étables et des écuries, dans lesquelles les animaux, convenablement nourris, reçoivent une litière abondante pour absorber toutes leurs déjections.

C'est à cet engrais desséché, contenant généralement dans cet état 2 pour 100 d'azote, que MM. Payen et Boussingault ont comparé toutes les substances azotées pouvant être utilement employées comme engrais; ils ont pu, d'après les nombreuses analyses auxquelles ils se sont livrés, dresser un tableau d'équivalents dont l'agriculteur appréciera toute la valeur, lorsqu'ayant à sa disposition quelques unes des substances azotées indiquées, il voudra connaître quelle quantité il doit en répandre sur ses terres, comparativement à l'engrais de sa ferme, dont l'expérience lui a fait apprécier la fertilité.

Il ne faut toutefois pas perdre de vue que ce mode d'appréciation, basé uniquement sur la quantité d'azote que les engrais renferment, ne saurait établir d'une manière absolue la valeur relative de ces divers en-

grais; car les engrais n'agissent pas seulement par l'azote qu'ils renferment, mais aussi par leur état physique, par les diverses matières minérales et salines qu'ils contiennent, et sans doute aussi par les matières organiques non azotées qui, dans leur décomposition, dégagent de la chaleur et fournissent aux plantes de l'acide carbonique.

Nous devons encore faire observer que la qualité de l'engrais de ferme peut varier suivant les animaux qui le produisent, la nourriture qu'ils reçoivent et la nature de la litière. Ainsi, pour ne parler que de cette dernière, il est certain que l'engrais de ferme dont la litière sera composée de paille de céréales contiendra plus de principes fertilisants, notamment d'azote, que l'engrais dont la litière aura été formée de débris organiques de toute nature. Cet engrais à litière de paille de froment apportera dans le sol des quantités très appréciables de substances alcalines, salines et siliceuses, dans un état où les céréales, qui les contiennent en proportions notables, pourront facilement se les assimiler.

La production du fumier est une partie essentielle de la chimie agricole, à tel point, dit M. Boussingault, qu'on peut juger de l'intelligence d'un cultivateur par le soin qu'il donne à cet engrais.

Pour obtenir le fumier de ferme, on répand sous les animaux de la litière qui, pour la meilleure qualité de l'engrais, doit être, autant que possible, de la paille de céréales en quantité suffisante pour absorber les déjections des animaux

Cette disposition est facile à exécuter pour les chevaux, mais il n'en est point ainsi pour les bêtes à corne, et surtout à l'époque du printemps et de l'été, où les excréments des bestiaux sont extrêmement liquides. Il convient alors de pratiquer dans les étables des rigoles destinées à conduire dans des réservoirs les déjections liquides que la litière n'aurait pas absorbées.

Les étables à moutons ne nécessitent pas cette disposition; car, en raison de la solidité des excréments de ces animaux, la litière suffit toujours pour absorber les urines.

L'enlèvement des fumiers des écuries et des étables n'est point régulier. Dans certaines localités, comme les casernes de cavalerie, on renouvelle tous les jours la litière, après avoir enlevé le fumier et mis à part, pour la faire servir de nouveau, la litière qui n'est pas trop altérée; sur d'autres points, on ne fait cette opération qu'une ou deux fois par semaine; enfin, dans certaines exploitations, on met tous les jours de la litière neuve sur l'ancien fumier, et l'on ne s'arrête que lorsque l'élévation de l'écurie ou de l'étable ne permet plus d'y accumuler le fumier.

Si l'on ne devait avoir en vue que la confection du fumier, il est certain que par ce dernier procédé on obtiendrait de très bons résultats : la litière, brisée par le piétinement des animaux, s'imprégnerait plus sûrement de leurs déjections et subirait plus facilement une désorganisation ulté-

rieure ; mais il faut considérer aussi la santé des animaux, et il est démontré que dans les écuries et les étables où l'on procède ainsi, l'air est vicié par un dégagement notable d'ammoniaque.

Le fumier, enlevé des étables, est transporté dans des fosses où il ne tarde pas à s'échauffer, à entrer en fermentation et à laisser dégager du carbonate d'ammoniaque. Il est important de modérer cette fermentation ; car si elle était trop rapide, elle laisserait dissiper en pure perte de l'azote, qui est l'élément essentiel de la fertilisation.

On modère la fermentation en maintenant dans la masse un certain degré d'humidité, en répandant tous les jours sur la fosse de nouveaux fumiers qui empêchent la température de s'élever rapidement, et qui peuvent agir aussi en absorbant les principes volatils de la fermentation.

M. Schattenmann empêche, dans la confection du fumier, la déperdition d'azote, en convertissant en sulfate d'ammoniaque le carbonate d'ammoniaque volatil qui tend à se dégager ; il opère cette conversion en saupoudrant de sulfate de chaux les tas de fumier.

On doit se garder, comme on le fait dans certaines contrées, de remuer le fumier pour hâter sa décomposition ; on perd ainsi une quantité considérable d'ammoniaque.

Les précautions que l'on peut prendre pour éviter les déperditions qui ont lieu pendant la fermentation des fumiers sont toujours utiles. Gazzeri a prouvé, en effet, qu'en quatre mois le fumier de cheval perdait plus de la moitié de la matière sèche qu'il contenait avant la putréfaction ; M. Payen a trouvé également que du fumier de couche qui avait cessé de fermenter avait perdu les deux tiers de son azote primitif.

On pourrait croire, d'après ces observations, qu'il y aurait avantage pour le cultivateur à transporter directement le fumier des étables sur le sol sans lui laisser éprouver la fermentation des fosses ; mais est-il bien certain que cette fermentation, dont on peut du reste prévenir les inconvénients, n'est pas nécessaire pour mettre les matières organiques des engrais dans un état d'assimilation convenable ?

La dispersion du fumier frais sortant des écuries sur les terres ne peut être pratiquée qu'en petite culture : le transport journalier du fumier frais sur les terres d'une grande exploitation nécessite de grandes dépenses ; tandis que le transport du fumier des fosses, dont le volume est diminué de moitié, s'effectue d'une manière convenable dans l'hiver, où la main-d'œuvre est moins chère, où les attelages n'ont pas d'autre occupation et où les terres, presque nues, peuvent être facilement amendées.

Les questions qui se rapportent à l'emploi du fumier frais ou fermenté ne sont pas encore résolues ; toutefois les agriculteurs les plus distingués semblent actuellement donner la préférence au fumier qui n'a pas encore éprouvé de fermentation.

PARCAGE.

Dans le parcage, les excréments des moutons sont immédiatement employés sans avoir éprouvé de fermentation. On réunit pendant la chaleur du jour, et pendant la nuit, le troupeau, sur un espace resserré et entouré de claies. On donne ordinairement à fumer à chaque mouton un mètre carré : ce mode de fumure est très efficace, parce qu'il ne comporte aucune déperdition liquide ou solide des déjections du mouton.

ENGRAIS SUISSE.

Dans quelques parties de la Hollande, de la Belgique, et surtout en Suisse, on fait peu usage de la litière ; celle qui a servi est enlevée et lavée, pour être de nouveau employée sous les animaux, mais toujours en petite quantité.

Pour ne rien perdre des déjections, on pratique derrière les animaux une rigole dans laquelle se rendent toutes les urines ; on y dirige aussi les matières solides qu'on délaye avec de l'eau. Cette rigole, dont on lève la vanne, communique avec des citernes placées dans la terre ; la dimension de ces citernes est telle, que chacune d'elles suffit au service d'une semaine, et souvent à celui d'un mois. Lorsque la fermentation s'annonce par le dégagement de quelques bulles, on jette dans la citerne du sulfate de chaux pour convertir le carbonate d'ammoniaque en sulfate; on vide la citerne au moyen d'une pompe communiquant avec des tonneaux qui conduisent le produit de chaque semaine sur les terres en culture.

Le service hebdomadaire pour l'enlèvement de cet engrais liquide, qu'on appelle *lizier*, peut avoir quelques inconvénients, mais aussi le cultivateur a constamment à sa disposition un engrais liquide qui ne nécessite pas de litière, et dont les bons effets sont constatés par la prospérité agricole des pays où on l'emploie.

ENGRAIS FLAMAND.

En Flandre, on fait avec les matières liquides et solides provenant des digestions un engrais qui paraît puissamment contribuer à la fertilité de ces contrées. Cet engrais se met en provision dans de vastes citernes, où on le puise à mesure des besoins et où l'on apporte de nouvelles matières pour remplacer les vides ; de telle sorte qu'il reste toujours dans ces citernes une certaine quantité des anciennes matières qui concourent à déterminer une fermentation qui doit durer quelques mois pour que l'engrais flamand ait acquis toutes ses propriétés fertilisantes ; ce qu'on reconnaît, du reste, à

la viscosité qu'il contracte par son séjour prolongé dans les citernes. Cette fermentation est lente et elle occasionne peu de déperdition. Suivant M. Kuhlmann, on ajoute assez souvent à cet engrais des tourteaux, qui y éprouvent une désagrégation favorable à l'assimilation de leurs principes fertilisants.

Le produit des vidanges n'est cependant pas toujours soumis à une fermentation préalable; lorsque les chemins sont praticables et que l'époque de la fumure est arrivée, ce produit, recueilli dans les grands centres de population, est directement conduit sur les champs pour y être répandu.

On ne conçoit pas que l'exemple du bon effet de cet engrais n'ait pas encore déterminé l'emploi général en agriculture des matières fécales qu'on laisse perdre sur presque tous les points de la France, où elles sont un objet de dégoût et d'insalubrité.

POUDRETTE.

Depuis près d'un demi-siècle, on confectionne, surtout dans les environs des grandes villes, avec la partie solide des matières fécales, un engrais pulvérulent appelé *poudrette*, qui, quoique peu persistant, communique une grande activité à la végétation. Il suffit d'examiner le mode de préparation de cet engrais pour reconnaître qu'on n'utilise ainsi qu'une portion des matières fécales et qu'on laisse perdre en pure perte une partie importante de leurs principes fertilisants.

Dans la fabrication de la poudrette, les matières fécales liquides et solides sont reçues dans des bassins superposés munis de vannes de décharge; au bout de quelque temps, il se fait un départ: on ouvre les vannes pour faire écouler dans des égouts les urines dont on ne tire aucun parti; on enlève les matières solides pour les répandre sur des terrains inclinés, où, à mesure qu'elles se dessèchent, on les remue avec des pelles pour les convertir en matières pulvérulentes.

Il est évident qu'on perd ainsi toute la substance liquide si riche en azote, et qu'on laisse dégager en pure perte par l'exposition à l'air, par la dessiccation, par le remuement fréquent, une partie des sels ammoniacaux.

L'odeur des matières fécales a été jusqu'à présent un des principaux obstacles à leur emploi. MM. Salmon et Payen ont les premiers désinfecté les matières fécales en les mélangeant à des substances charbonneuses. Tous les sels métalliques qui agissent sur le sulfhydrate d'ammoniaque, et que l'on peut se procurer à bon compte, tels que le sulfate de fer, le chlorure de manganèse, les sels de plomb, etc., opèrent la désinfection des matières fécales.

Nous ne saurions trop recommander aux agriculteurs l'importance de

ces opérations qui, en détruisant une des causes d'insalubrité des grandes villes, donneront un engrais beaucoup plus actif que la poudrette.

Nous nous bornerons à l'indication sommaire de ces procédés de préparation des engrais animalisés. On peut cependant employer encore comme engrais d'autres substances azotées, telles que les os, le noir des raffineries, le guano, la colombine, le sang desséché, les chiffons de laine, les engrais confectionnés, etc.; mais l'emploi de ces engrais est trop limité pour que nous l'examinions ici avec quelque détail. Nous devons prévenir les cultivateurs que la cupidité et la fraude sont parvenues à dénaturer à tel point les engrais artificiels, qu'on pourrait leur attribuer une inefficacité qui ne dépend que de la falsification qu'ils ont subi. Il est donc bien important, avant de faire usage de la plupart de ces engrais, de s'assurer par l'analyse s'ils contiennent la quantité d'azote qui a été indiquée par MM. Boussingault et Payen.

ENFOUISSEMENT DES VÉGÉTAUX.

Quoiqu'il soit de l'intérêt de l'agriculteur de stimuler l'acte de la végétation par des engrais animalisés qui apportent aux plantes une dose d'azote nécessaire à leur développement, il se présente cependant des circonstances où il est impossible de satisfaire à cette condition. Ainsi il peut arriver qu'un fermier entrant reçoive des terres négligées, sans plantes fourragères pour nourrir les animaux, et qu'il n'ait aucun moyen de se procurer des engrais ; dans ce cas, il est obligé de demander aux plantes l'azote qu'il ne peut obtenir autrement : c'est par l'*enfouissement des récoltes en vert* qu'il arrive à ce résultat.

Ce mode de fumure, pour être fructueux, doit être pratiqué rationnellement. Ainsi, le sol étant épuisé, il importe de ne lui donner que des végétaux dont il sera le support, mais qui puiseront dans l'atmosphère l'eau, le carbone et l'azote nécessaires à leur développement.

On emploie généralement pour ces enfouissements des plantes légumineuses, telles que le lupin, les fèves et les vesces; on cultive aussi pour cet usage la spergule, le tabac, le sarrasin, le *madia sativa* et les navets.

Ce n'est pas seulement par leurs facultés hygrométriques, et parce qu'elles apportent dans le sol des matières organiques azotées, que les plantes enfouies contribuent à l'acte de la végétation ; il faut tenir compte aussi des matières salines qu'elles renferment, dont la présence explique l'efficacité de l'enfouissement de toutes les plantes marines de la famille des algues qui sont recueillies sur les côtes de Normandie, de Bretagne, d'Écosse et d'Irlande pour contribuer à la fertilité du sol.

QUANTITÉS D'ENGRAIS A EMPLOYER.

Quoique l'emploi des engrais soit justifié par la fertilité qu'ils communiquent aux sols arables et par l'abondance des récoltes, cet emploi doit cependant être limité et se répartir de préférence sur plusieurs années, au lieu d'être appliqué à une seule pour obtenir plusieurs récoltes successives. M. Kulhmann a prouvé qu'en doublant la quantité de guano, c'est-à-dire en employant pour la fumure de trois ans en une année 600 kilogrammes de cette substance, au lieu de 300 par hectare, les récoltes avaient été loin d'équilibrer la dépense, puisque, dans les trois années réunies, il n'avait été obtenu qu'un excédant de récoltes de 400 kilogrammes de foin pour un excédant de guano de 300 kilogrammes. Un résultat tout différent eût été obtenu si les 600 kilogrammes de guano eussent été répandus par tiers chaque année.

Pour les plantes enfouies en vert, telles que le trèfle, la luzerne, le colza transplanté, et plusieurs légumineuses qui puisent dans l'atmosphère, et qui par leurs tiges, leurs feuilles et leurs racines, rendent au sol plus qu'il ne leur a fourni, les engrais doivent être ménagés et leur quantité doit être sagement calculée par les cultivateurs pour ne pas enfouir inutilement des valeurs qui, sans être précisément inutiles au sol, ne seraient pas payées par ses produits.

Les choses doivent être considérées sous un tout autre rapport, lorsqu'il s'agit de cultures qui, tout en recevant quelques uns de leurs principes fertilisants de l'atmosphère, s'approprient en bien plus grande quantité ceux du sol; il faut réparer alors cet épuisement en rendant aux terres par d'abondants engrais les principes organiques que les récoltes leur ont enlevés.

Les sols qui réclament cette indispensable amélioration sont ceux sur lesquels on a cultivé la garance, les navets, le chanvre, le lin, le pastel, les choux, les betteraves, les pommes de terre, le froment, les différentes espèces d'orge, le seigle et l'avoine.

C'est, du reste, sur ces considérations que repose l'art des assolements, qui consiste à établir un système régulier de rotation qui donne le moyen de faire alterner les plantes améliorantes qui puisent beaucoup dans l'atmosphère avec celles qui épuisent le sol, et à disposer avec intelligence des engrais, afin de ne les employer que pour des terres appauvries dont cependant le cultivateur a besoin de retirer des substances végétales dans un temps très court.

JACHÈRES.

L'étude approfondie des assolements a permis de supprimer dans plu-

sieurs pays la jachère, qui consistait à faire produire au sol deux récoltes de céréales et à le laisser improductif pendant la troisième année. Les agriculteurs, ayant reconnu qu'une culture de céréales continuée pendant plusieurs années consécutives ne réussissait pas constamment, pensaient qu'il était utile de faire, sur trois années, une année de jachère, c'est-à-dire de laisser reposer le terrain pendant une année.

Pendant cette année de repos, on donnait à la terre plusieurs labours pour enfouir les mauvaises herbes, et l'on fumait pour restaurer les terres épuisées par les récoltes de céréales.

On reprochait, avec juste raison, à ce mode de culture de laisser improductif le tiers des terres arables lorsque ces mêmes terres pouvaient être cultivées utilement, puisqu'elles laissaient pousser des plantes de mauvaise qualité. On substitue maintenant à la jachère morte une culture de plantes légumineuses, qui comporte des sarclages et qui permet ainsi d'extirper les mauvaises herbes.

Toutefois, dans beaucoup de contrées où la terre n'a pas une grande fécondité et où les récoltes sarclées ne paient pas les dépenses qu'elles occasionnent, la jachère est encore un excellent moyen de rendre au sol la fécondité qu'il a perdue et qu'on ne peut lui rendre par beaucoup de fumier ; c'est aussi le moyen le plus économique d'expulser les plantes parasites. La culture flamande serait ruineuse dans le Berry.

On ne tarda pas à reconnaître que les récoltes-jachères épuisaient le sol, qu'elles influaient d'une manière fâcheuse sur le rendement des céréales, et qu'il fallait soit revenir à la jachère morte, soit convertir en prairies une partie du sol, ou recourir à une plus grande dose de fumier.

CULTURE DU TRÈFLE.

On a introduit dans la culture le trèfle qui, loin d'épuiser le sol, lui rend, par ses débris et ses racines, presque tout ce qu'il en a tiré.

Cette plante, qu'on sème au printemps comme une céréale, se développe de manière à ce que l'année suivante elle remplace la jachère en procurant deux ou trois coupes de fourrage, dont la dernière peut être enfouie pour augmenter la fertilité du sol.

C'est une véritable source d'engrais que cette récolte qui donne à l'agriculteur la facilité d'élever un grand nombre de bestiaux.

L'époque de l'introduction du trèfle dans la grande culture a été celle de l'adoption d'un système d'assolement alterne qui est calculé de manière à ramener sur le sol des plantes dont la culture ne peut nuire aux récoltes suivantes. C'est un heureux résultat amené par la classification judicieuse des plantes qui épuisent le sol par l'action de leurs racines et

de celles qui l'enrichissent par leur faculté de puiser dans l'atmosphère leurs moyens d'alimentation.

Nous devons cependant faire observer, avec M. Boussingault, qu'il ne faut pas espérer que le trèfle puisse revenir fructueusement dans un assolement triennal. M. Boussingault pense qu'il est très avantageux de le faire revenir tous les quatre ou cinq ans, ce qui nécessite d'introduire dans l'assolement, qui serait alors quadriennal ou quinquennal, des plantes sarclées qui nettoient le sol.

EMPLOI DES SELS AZOTÉS.

Après avoir reconnu que les engrais ont la propriété d'apporter dans le sol l'azote, cet élément indispensable à l'accroissement des végétaux, on a été amené à rechercher s'il ne serait pas utile de présenter l'azote aux plantes sous une autre forme et dans un état plus assimilable, en employant des azotates, des sulfates, des chlorhydrates et des carbonates d'ammoniaque.

L'agriculture pratique n'est pas encore entrée dans cette voie ; nous ne pouvons donc qu'appeler son attention sur des expériences faites par des hommes dont l'autorité scientifique est encore rehaussée par l'expérience agricole.

La première idée de l'emploi des sels ammoniacaux dans l'agriculture est due à M. Liebig, qui a constaté la présence des sels ammoniacaux dans les eaux de pluie et de neige, qui ramènent constamment ces sels au sol, où les racines des plantes en absorbent une partie.

L'action remarquable de cette substance fertilisante connue sous le nom de *guano*, que des oiseaux déposent sur des îlots de la mer du Sud, son analyse, qui indique dans cette substance la présence des urates, des oxalates, des phosphates et des carbonates d'ammoniaque, sont venues encore démontrer tout ce qu'on pouvait espérer de l'emploi direct des sels azotés sur les sols en culture.

M. Schattenmann a étudié d'une manière directe les effets du sulfate et du chlorhydrate d'ammoniaque sur la végétation.

Ses expériences, qui datent de 1843, ont été faites avec des dissolutions de ces sels marquant un degré à l'aréomètre de Beaumé, dans le rapport de 100 hectolitres par hectare. Les effets de ces sels sur le froment ont été des plus prononcés, et sur des prairies naturelles ils ont été tels que les prairies ont rendu 10,000 kilogrammes de foin par hectare, tandis que ces mêmes prairies n'en donnent que 5,000 lorsqu'elles n'ont pas reçu de sels ammoniacaux. M. Schattenmann a reconnu en outre que ces mêmes sels, si efficaces sur les froments et les prairies naturelles, n'exercent aucune action sur le trèfle et la luzerne.

M. Kuhlmann s'est livré à une série d'expériences dont nous allons

essayer de reproduire les principaux résultats. Il a examiné, sur une vaste prairie dont toutes les parties étaient dans les mêmes conditions, l'action des sels ammoniacaux et de l'azotate de soude : les effets de ces sels ont été comparés aux productions ordinaires de cette prairie sans engrais, à celles de cette même prairie ayant reçu pour engrais une dissolution gélatineuse, de l'urine de cheval et de l'engrais flamand.

La dissolution gélatineuse provenait de l'ébullition des os dans l'eau: ce liquide contenait 2 1/2 pour 100 de gélatine impure et altérée.

L'eau ammoniacale des usines à gaz était celle dans laquelle on faisait passer le gaz pour le purifier ; il y déposait une certaine quantité d'ammoniaque que M. Kuhlmann a convertie en chlorhydrate par l'addition de l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition des os pour en obtenir la gélatine : c'était donc une solution de chlorhydrate d'ammoniaque à 4° qui a été employée dans cette expérience.

Les résultats des expériences de M. Kulhmann sont consignés dans le tableau suivant :

Numéros.	NATURE DE L'ENGRAIS EMPLOYÉ.	Quantité par hectare.	Prix pour 100 kil. transportés sur les terres.	Quantité de foin récoltée sans addition d'engrais, par hectare.	Quantité de foin supplémentaire due à l'engrais.	Prix du foin par 100 kil.	Dépense.	Recette.	DIFFÉRENCE exprimant le bénéfice par + et la perte par —.
		kil.	fr. c.	kil.	kil.	fr.	fr. c.	fr. c.	fr. c.
1	Chlorhydrate d'ammoniaque.	206	100,00	4000	1716	8	206,00	137,28	— 68,72
2	Sulfate d'ammoniaque. . . .	206	60,00	d°.	1255	d°.	139,00	98,64	— 40,36
3	Azotate de soude.	155	63,00	d°.	800	d°.	86,85	64,00	— 22,85
4	Azotate de soude	206	63,00	d°.	1725	d°.	172,90	137,84	— 35,06
5	Eau ammoniacale des usines à gaz (a)	lit. 5400	1,00	d°.	2300	d°.	54,00	184,00	+ 130,00
6	Dissolution gélatineuse des fabriques de noir animal. .	21666	0,75	d°.	2403	d°.	162,49	195,44	+ 32,95
7	Urines de cheval	21666	0,75	d°.	2240	d°.	162,49	179,20	+ 17,29
8	Engrais flamand	21666	0,75	d°.	3433	d°.	162,49	274,64	+ 112,15

En considérant cette expérience sous le point de vue pratique, ainsi que l'a fait M. Kuhlmann, on reconnaît que l'emploi des sels ammoniacaux et de l'azotate de soude, tels qu'on se les procure dans le commerce, occasionne une perte d'un tiers sur la dépense ; il faut cependant faire observer que cette perte serait restreinte si l'on tenait compte du produit des regains.

Il faut ensuite faire remarquer que la valeur des sels employés n'est aussi élevée que parce qu'on ne les trouve dans le commerce que dans un état de pureté convenable aux industries qui les emploient, ou parce qu'à leur entrée en France ils sont passibles d'un droit de douane que l'État perçoit sur l'azotate de soude ; tandis que si leur usage en agricul-

Digitized by Google

ture se propageait, on utiliserait les urines pour leur préparation, ou bien on obtiendrait sans doute du gouvernement une diminution des droits qu'il perçoit à la frontière. Mais le n° 5 du tableau doit surtout fixer l'attention par ses résultats remarquables; car avec une dépense de 54 fr. on a obtenu en une seule récolte un bénéfice net de 130 fr. M. Kuhlmann, au moyen de cette dissolution de sel ammoniacal, a pu effectuer quatre coupes d'herbe dans une année. A la vérité, on doit faucher avant la floraison : c'est un fourrage qu'on donne en vert aux vaches et aux chevaux.

M. Kuhlmann a continué ses expériences en 1844 : les résultats ont confirmé ceux qu'il avait obtenus l'année précédente.

On remarque en agriculture que l'effet des engrais n'est pas toujours limité à l'année où on les répand sur les terres; il était donc important de s'assurer si l'emploi des sels azotés exerçait une influence au delà de l'année où on les avait employés. Cette recherche a été l'objet d'expériences que M. Kuhlmann a faites en 1845, en tenant compte du poids de la récolte de cette année, sur laquelle il n'avait été fait aucun usage d'engrais : il a constaté que ces récoltes, qui avaient donné un si grand excédant en 1844, en raison de l'engrais ammoniacal qu'elles avaient reçu, étaient toutes inférieures en poids à celle qui servait de terme de comparaison et qui n'avait reçu aucun engrais.

Ainsi les sels ammoniacaux exercent sur la végétation une influence qui cesse d'avoir son effet sur les récoltes suivantes; mais en 1846, M. Kuhlmann s'est assuré que l'emploi de l'engrais ammoniacal ranimait la végétation et que la récolte était en tout comparable à celle de 1844.

Après avoir ainsi démontré que la part principale de l'action des engrais appartient aux principes azotés, M. Kuhlmann a aussi déterminé l'influence des principes alcalins qui se trouvent dans les plantes, et dont l'action sera d'autant plus efficace qu'on les présentera aux végétaux dans des conditions de solubilité telles que leur absorption se fasse graduellement et sans que les pluies en fassent perdre une partie.

Dans ces expériences, l'auteur a surtout démontré combien les phosphates et le sel marin, associés aux sels azotés sous certaines conditions d'humidité, étaient favorables à la végétation.

Les résultats sont exprimés dans le tableau suivant :

NUMÉROS D'ORDRE.	NATURE DE L'ENGRAIS EMPLOYÉ EN 1845 PAR HECTARE.	RÉCOLTE OBTENUE			EXCÉDANT dû à l'engrais		MANQUANT dû à l'engrais		RÉSUMÉ de l'année 1845.	RÉCOLTE EN FOIN OBTENUE EN 1846 par une nouvelle addition des mêmes quantités d'engrais.	EXCÉDANT DE FOIN dû à l'engrais.	MANQUANT DE FOIN dû à l'engrais.	RÉSUMÉ des années 1845 et 1846.
		en foin.	en regain.	TOTAL.	en foin.	en regain.	en foin.	en regain.					
		kil.	kil.	kil.									
1	Aucun engrais	5608	2136	7744	»	»	»	»	»	3519	»	»	»
2	200 chlorhydrate d'ammoniaque seul	7663	1725	9388	2057	»	»	415	+ 1644	5376	2087	»	+ 3700
3	200 chlorhydrate d'ammoniaque et 300 silicate de potasse	7540	1676	9216	1932	»	»	460	+ 1472	5680	3160	»	+ 3632
4	— — 300 silicate de potasse seul	6000	1660	7660	392	»	»	476	— 84	3323	4	»	— 80
5	200 chlorhydrate d'ammoniaque et 300 carbonate de soude cristallisé	8353	1987	10340	2745	»	»	149	+ 2596	5705	2184	»	+ 4780
6	— — 300 carbonate de soude cristallisé	6140	1950	8090	532	»	»	166	+ 346	3336	»	182	+ 164
7	200 chlorhydrate d'ammoniaque et 130 phosphate de soude cristallisé	8100	2080	10180	2492	»	»	56	+ 2436	5263	1744	»	+ 4180
8	— — 130 phosphate de soude cristallisé	6960	2417	9377	1352	281	»	»	+ 1633	3430	»	89	+ 1544
9	200 chlorhydrate d'ammoniaque et 300 phosphate de chaux des os	8107	2107	10214	2499	»	»	29	+ 2470	6026	2507	»	+ 4977
10	— — 300 phosphate de chaux des os	7393	1837	9230	1783	»	»	299	+ 1486	3670	150	»	+ 1636
11	200 chlorhydrate d'ammoniaque et 1000 cendres de tabac	8067	2090	10157	2459	»	»	46	+ 2413	3850	2350	»	+ 4743
12	— — 1000 cendres de tabac	5910	2180	8090	302	44	»	»	+ 346	3666	147	»	+ 191
13	200 chlorhydrate d'ammoniaque et 4000 cendres de houille	7827	2303	10130	2219	167	»	»	+ 2386	5186	1667	»	+ 4053
14	— — 4000 cendres de houille	6273	2350	8623	665	214	»	»	+ 879	2936	»	562	+ 317
15	200 chlorhydrate d'ammoniaque et 200 sel marin	8350	2777	11127	2742	641	»	»	+ 3383	5823	2304	»	+ 5687
16	— — 200 sel marin	6333	2570	8903	725	434	»	»	+ 1159	3966	417	»	+ 1606
17	200 chlorhydrate d'ammoniaque et 300 plâtre cuit	7557	2117	9674	1949	»	»	19	+ 1930	5033	1534	»	+ 3464
18	— — 300 plâtre cuit	5370	2237	7607	»	101	238	»	— 137	3103	»	415	— 552
19	200 chlorhydrate d'ammoniaque et 500 craie en poudre	7030	1933	8963	1422	»	»	203	+ 1219	4960	1440	»	+ 2659
20	— — 500 craie en poudre	3407	2113	7520	»	»	201	23	— 224	3186	»	332	— 556
21	— — 300 chaux éteinte	5767	2303	8070	159	167	»	»	+ 326	3330	»	169	+ 157
22	200 azotate de soude et 300 chaux éteinte	7520	2160	9680	1912	24	»	»	+ 1936	4383	1064	»	+ 3000
23	200 azotate de soude —	7260	2283	9543	1652	147	»	»	+ 1799	4323	1004	»	+ 2803
24	800 tourteaux de lin —	6443	2490	8933	835	354	»	»	+ 1189	4176	657	»	+ 1846
25	800 huile de colza —	5483	2340	7823	»	204	125	»	+ 79	»	»	»	»
26	800 goudron de gaz —	5507	2243	7750	»	107	191	»	+ 6	»	»	»	»

M. Kuhlmann a terminé la série de ses belles recherches par des expériences qui démontrent que dans les années de grande sécheresse l'emploi des sels non azotés qu'on rencontre ordinairement dans la cendre des végétaux tend à diminuer la récolte plutôt qu'à l'augmenter, que ces sels soient employés seuls ou qu'ils soient associés avec des sels à base ou à acide azoté.

Les résultats consignés dans le tableau suivant ont été obtenus en 1846, année fort sèche, et pendant laquelle, par conséquent, les matières salines employées n'étaient pas dans des conditions de solubilité convenable pour produire un effet continu et régulier. Ils confirment les résultats généraux du tableau précédent, et ils auraient probablement été tout autres si l'année avait été pluvieuse.

Numéros d'ordre.	NATURE DES ENGRAIS répandus le 20 avril 1848 pour 1 hectare.		Foin récolté le 8 juin 1846.	Excédant dû aux engrais.	Manquant dû aux engrais.
		kilogr.			
1	Aucun engrais.	»	3323	»	»
2	Sel marin. . . . . Carbonate de soude sec . . . . Sulfate de soude. . . . . Silicate de potasse . . . . Chaux vive . . . . Phosphate de chaux des os	67 125 83 350 300 180	2890	»	423
3	Sel marin. . . . . Azotate de soude. . . . . Sulfate de soude. . . . . Silicate de potasse . . . . Chaux vive . . . . Phosphate de chaux des os	67 200 83 350 300 180	4660	1336	»
4	Azotate de soude.	200	4726	1403	»

Nous avons essayé, dans cet article, d'établir comment les végétaux croissent, se développent et parcourent toutes les phases de la vie végétale; nous avons indiqué comment la culture, par ses soins, son expérience et ses moyens, concourait à ce développement; nous avons présenté le résumé des expériences récentes entreprises dans le but de constater l'effet des sels azotés sur la végétation des plantes.

Quoique les résultats obtenus soient déjà satisfaisants, nous ne pouvons trop répéter que ces essais ne sont pas assez nombreux et assez généralement concluants, et qu'ils ne font pas encore assez autorité pour qu'on en fasse une application absolue dans de grandes exploitations. Les agriculteurs doivent expérimenter eux-mêmes avec réserve, sur une petite échelle d'abord, et en tenant compte de toutes les circonstances et de tous les résultats.

Il faut se rappeler que jusqu'à présent il n'y a rien de plus économique et de plus certain que l'emploi du fumier qui, en se décomposant lentement, à mesure que la végétation fait des progrès, donne successivement à la plante qui se développe les sels, les vapeurs ammoniacales, l'acide carbonique qui sont utiles à son accroissement.

Pour compléter les généralités que nous avons présentées dans le cours de cet ouvrage sur les théories chimiques, nous sommes heureux de publier ici un article de mécanique chimique que nous devons à l'obligeance de M. Chevreul (1).

DES FORCES

D'OU ÉMANENT LES ACTIONS CHIMIQUES.

1. Dans toute action chimique qui donne lieu, soit à une combinaison, soit à une décomposition, il s'opère un mouvement parmi les atomes réagissant avant qu'ils parviennent à leur nouvel état d'équilibre : il y a donc alors un double phénomène de mécanique : *mouvement* pendant l'action, *équilibre* ou *repos* après l'action.

Pour résoudre une question de mouvement ou d'équilibre, la mécanique doit connaître les forces qui agissent sur les masses et les masses que ces forces sollicitent.

L'intensité d'une force se mesure par l'effet qu'elle produit ; et cet effet peut être la vitesse que la force supposée constante imprime à l'unité de masse dans l'unité de temps, ou la vitesse qu'elle détruit dans cette unité de masse en mouvement. La solution d'un problème de mécanique exige donc que l'on sache mesurer les masses et les espaces que ces masses parcourent en des temps déterminés.

2. Dans les actions chimiques, on ne peut mesurer, ni les distances qui séparent les atomes, ni les masses de ces mêmes atomes ; conséquemment, lorsque nous voulons remonter aux causes des phénomènes chimiques en recherchant les forces qui les déterminent, nous partons de considérations généralement basées sur l'état d'équilibre qui s'est établi entre les atomes après l'accomplissement de leur action mutuelle. La distinction des forces *chimiques proprement dites*, auxquelles on ramène les combinaisons, *repose implicitement*, comme je me propose de le démontrer, exclusivement ou presque exclusivement, sur la manière dont on a interprété les arrangements des atomes qui constituent ces combinaisons. Par arrangement, je n'entends pas des arrangements donnant lieu à des formes géométriques sensibles que nous pouvons définir, mais je veux dire des arrangements définis par la nature et les proportions des éléments. Ainsi, quand je considère l'eau sucrée : je m'en représente les éléments comme constituant des molécules de sucre hydraté $^{9}O^{12}C^{18}H + 2HH$ dissoutes dans une quantité indéfinie de molécules d'eau.

(1) La notation adoptée dans cet article est celle des atomes.

3. Pour remonter des effets chimiques à leurs causes, il est indispensable de prendre en considération toutes celles que l'on croit capables d'exercer une influence quelconque sur les atomes qui prennent part aux influences chimiques. Cette recherche conduit à distinguer plusieurs causes assez différentes les unes des autres, pour qu'on soit en droit de les comprendre en trois genres que le tableau suivant présente :

Genres.		Espèces.		
1ers. Forces chimiques.	Attraction moléculaire.	1re. Cohésion.		
		2e. Affinité	simple	
			d'antagonisme.	Force comburante et force combustible.
				Force acide et force alcaline.
2e. Forces physiques.	. . . .	Force expansive de la chaleur et force de cohésion.		
		Force électro-négative et force électro-positive.		
		Force de la lumière.		
		Force inconnue agissant au contact.		
3e. Forces mécaniques.	. . . .	Force de division.		
		Force de compression.		
		Force de pesanteur.		

J'exposerai :

1° Comment on est conduit à admettre, à définir et à classer ces forces;

2° Comment on peut concevoir la formation des composés atomiques, et leur décomposition au moyen de ces forces.

Le tableau précédent fait voir déjà combien les effets chimiques sont complexes, comparativement aux effets physiques et mécaniques, lorsqu'on cherche à remonter aux causes d'où ils dépendent.

§ I.

COMMENT ON EST CONDUIT A DÉFINIR, A CLASSER LES FORCES QUI PRENNENT PART AUX ACTIONS CHIMIQUES.

PREMIER GENRE. — FORCES CHIMIQUES.

4. Nous avons dit comment on a été conduit à distinguer l'*attraction moléculaire* de l'*attraction astronomique* ou de pesanteur : nous avons vu que celle-ci agit à des distances considérables et proportionnellement à la masse, tandis que l'attraction moléculaire, considérée dans un solide ou dans un liquide dont elle réunit les molécules, n'agit qu'au contact apparent, et que dès lors l'influence du nombre des molécules ou de la masse se trouve par là même très limitée : c'est ce qui résulte de ce que j'ai dit précédemment en parlant de l'adhésion.

Mais la distinction de l'attraction moléculaire d'avec l'attraction de pesanteur ne suffit pas pour expliquer les actions chimiques proprement dites. En effet, si on la considère comme la cause de l'agrégation des molécules homogènes, comme le sont celles qui constituent un agrégat physique, par exemple, un bâton de

soufre, un lingot d'or, un barreau de fer, un cristal de roche, un morceau de marbre, etc., il faut considérer le cas où des atomes de diverses espèces constituent un composé chimique, tel que le cristal de roche, représenté par de l'oxigène et du silicium ($\dddot{\mathrm{Si}}$); tel que le marbre blanc, représenté par de l'acide carbonique et de la chaux ($\ddot{\mathrm{C}}\mathrm{Ca}$). Eh bien, la cause de la réunion de ces atomes est rapportée encore à l'attraction moléculaire, parce qu'elle n'agit qu'au contact apparent, comme celle qui réunit des atomes ou des molécules homogènes. Mais, afin de ne pas confondre deux cas si différents, on a distingué :

Sous le nom de *cohésion*, l'attraction moléculaire, réunissant des atomes ou des molécules homogènes pour constituer un agrégat physique ;

Et, sous le nom d'*affinité*, l'attraction moléculaire, réunissant des atomes ou des molécules hétérogènes pour constituer un composé ou une combinaison chimique.

I. Force de cohésion.

5. La force de cohésion existe, comme je l'ai dit, dans tous les corps solides et liquides; en outre, il est permis de croire qu'elle commence déjà à se manifester dans les fluides élastiques, lorsque ceux-ci sont au-dessous des limites de température et de pression auxquelles la dilatation devient uniforme pour tous.

En vertu de la cohésion, les molécules homogènes, soit simples, soit complexes, s'agrégent d'une manière symétrique pour constituer des cristaux, et l'on ne peut trop insister sur la constance de la forme qu'affecte une même espèce de corps lorsque sa cristallisation s'opère dans les mêmes circonstances; car que les circonstances varient, et une même espèce pourra affecter des formes incompatibles, c'est-à-dire, des formes qui dériveront de types géométriques différents.

Ainsi un même corps simple, tel que le soufre, affecte au moins deux formes différentes, l'*octaèdre droit à base rhombe* dérivé du prisme droit rectangulaire (4 type cristallin), et le *prisme oblique à base rhombe* (5 type cristallin), lesquelles constituent pour moi deux sous-espèces et non deux espèces, comme le prétendent certains cristallographes, qui, ne voulant pas prendre en considération l'ensemble des propriétés des corps, montrent par là qu'ils n'ont aucune idée de la classification naturelle des êtres, ou bien que, s'ils la connaissent, ils en méprisent l'esprit.

Les corps composés des mêmes éléments, et en mêmes proportions, peuvent également à mes yeux constituer des sous-espèces. Par exemple, le sous-carbonate de chaux, dit spath calcaire, cristallise en rhomboèdre (3 type cristallin), et le carbonate de chaux, dit aragonite, cristallise en prisme droit rectangulaire (4 type cristallin).

6. Dans l'hypothèse où l'on considère les molécules des corps comme formées d'un nombre défini d'atomes, lesquelles ne deviennent sensibles aux organes de nos sens que lorsqu'il y en a plusieurs d'agrégées ensemble, il est une distinction à faire, qui n'est pas superflue. Elle consiste à admettre dans les corps simples l'existence :

1° D'une *force de cohésion atomique*, en vertu de laquelle un certain nombre d'atomes d'un même corps simple forment une molécule d'une forme déterminée;

2° D'une *force de cohésion moléculaire*, en vertu de laquelle plusieurs molécules d'un corps simple forment un agrégat.

Dans les corps composés on admet l'existence :

1° De la force d'*affinité*, en vertu de laquelle un certain nombre d'atomes de diverses espèces de corps simples forment une molécule d'une figure déterminée:

2° La force de *cohésion moléculaire*, en vertu de laquelle plusieurs molécules du même corps forment un agrégat.

Il est quelques cas où l'on peut désigner :

Par l'épithète de *molécules simples*, les molécules des corps simples ; par l'épithète de *molécules composées*, les molécules des corps composés ; et, dans ce cas, on peut distinguer celles-ci en *molécules incomplexes*, lorsqu'on les considère comme formées immédiatement de deux, de trois, de quatre corps simples, et en *molécules complexes*, lorsqu'on les considère comme formées de plusieurs groupes distincts d'atomes. Ainsi, une molécule de sucre anhydre sera une *molécule incomplexe*, tandis qu'une molécule de sucre hydraté sera une *molécule complexe*, parce qu'on y distingue du sucre et de l'eau ; il en sera de même d'une molécule de sulfate de potasse, en tant qu'on la considérera comme formée d'acide sulfurique et de potasse.

II. Force d'affinité.

7. Je vais considérer la force d'affinité sous trois aspects :

Premier aspect. Je la considérerai en elle-même de la manière la plus générale, abstraction faite de toute théorie.

Deuxième aspect. Je la considérerai relativement à l'antagonisme de propriétés que les corps qui lui obéissent peuvent présenter.

Troisième aspect. Je la considérerai relativement au non-antagonisme de propriétés qu'on remarque dans les corps qui lui obéissent.

PREMIER ASPECT. — DE LA FORCE D'AFFINITÉ CONSIDÉRÉE EN ELLE-MÊME D'UNE MANIÈRE GÉNÉRALE, ABSTRACTION FAITE DE TOUTE THÉORIE.

8. La force d'affinité agit sur tous les corps ; il n'en est aucun qui ne soit susceptible de s'unir avec quelques autres, et la combinaison chimique peut s'opérer, quel que soit l'état d'agrégation des atomes. Ainsi des solides s'unissent avec des solides, avec des liquides, avec des gaz ; des liquides avec des liquides, avec des gaz ; des gaz avec des gaz. Mais on se tromperait étrangement de penser que dans tous les cas la combinaison se fait également facilement, car depuis longtemps on a signalé comme y étant le plus favorable l'*état naissant*, c'est-à-dire l'état où se trouvent des atomes en présence au moment où ils perdent l'état solide, sans cependant être à l'état aériforme.

9. Mais une conséquence de la rapidité du décroissement de l'attraction moléculaire avec la distance qui sépare les atomes et les molécules, est que le nombre des espèces de corps simples susceptibles de s'unir ensemble pour former des composés définis est très limité.

Ainsi on connaît des composés binaires, des composés ternaires, des composés quaternaires, mais excessivement peu de composés quinternaires, et encore faut-il distinguer dans des composés ternaires et des composés quaternaires des corps qui

sont formés ou qui paraissent formés d'un corps simple et d'un corps composé binaire ou ternaire, ou bien qui le sont de deux composés binaires, etc.

10. Rappelons que dans l'état de la combinaison des corps doués de quelque énergie il y a manifestation de chaleur, de lumière et d'électricité.

11. Rappelons les grands changements de propriétés qui sont, dans ce cas, le résultat de la combinaison, changements qui bien rarement peuvent se déduire des propriétés des principes du composé lorsqu'il s'agit de comburants, de combustibles ou d'acides et d'alcalis.

12. Rappelons que dans ces derniers composés les mêmes corps ne se combinent qu'en un très petit nombre de proportions.

13. Quand on considère les combinaisons qui se font en proportions indéfinies, entre certaines limites cependant, on remarque qu'elles ont lieu entre des corps dont l'affinité mutuelle est médiocrement ou peu énergique. Exemples :

Comburants peu énergiques, ou, s'ils sont énergiques, ils ont ensemble de l'analogie.

Composés neutres, tels que l'eau, l'alcool, l'éther, etc., et corps neutre solide, liquide, gazeux, ou corps médiocrement acide et corps médiocrement alcalin.

Tissus tels que la laine, la soie, et liqueurs colorées par des matières organiques.

Solides poreux et gaz.

Tissus du corps des animaux et eau.

14. Les mêmes corps unis en mêmes proportions, mais arrangés différemment, peuvent constituer des sous-espèces ou des espèces, suivant que les propriétés des composés qu'ils forment sont plus ou moins différentes.

J'ai dit que je considérais le spath calcaire et l'aragonite comme deux sous-espèces de sous-carbonate de chaux, par la raison qu'excepté la forme cristalline et quelques différences tenant pareillement à l'arrangement des molécules, les propriétés chimiques des deux corps sont identiques ou à peu près; il en est tout autrement du sucre, de l'amidon et de la dextrine. Aussi quoique ces corps à l'état anhydre soient représentés par 9 atomes d'oxigène, 12 de carbone et 18 d'hydrogène, ils diffèrent tellement à l'état anhydre et à l'état hydraté, que je les considère comme formant trois espèces parfaitement distinctes :

Sucre. . . . . . . $^{9}O^{12}C^{18}H + 2(O^{2}H)$.
Amidon. . . . . . $^{9}O^{12}C^{18}H + O^{2}H$.
Dextrine . . . . . $^{9}O^{12}C^{18}H + O^{2}H$.

(*a*) Les corps assez analogues pour qu'on puisse les regarder comme formant une même série présentent un phénomène extrêmement remarquable lorsqu'on les compare sous le rapport de l'intensité respective de l'affinité qui les sollicite à s'unir à un même corps. Ainsi tous les acides qui séparément se combinent à une base n'ont point une tendance égale à y rester unis; dès lors l'acide le plus fort expulse les autres pour en prendre la place ; il en est de même d'une série de bases salifiables à l'égard d'un même acide.

Exemples : L'acide azotique expulse l'acide carbonique d'un carbonate ;

L'acide sulfurique expulse l'acide azotique d'un azotate ;

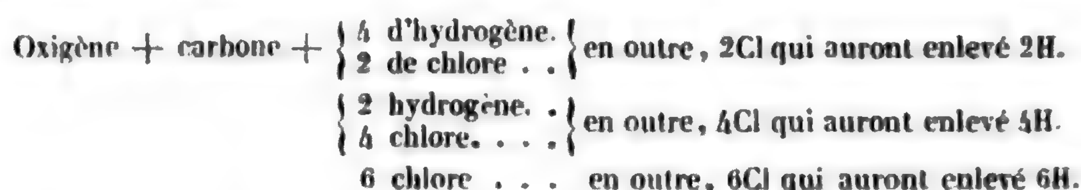
La chaux expulse la magnésie unie à l'acide azotique ;

La baryte expulse la chaux unie à l'acide azotique ;

La potasse expulse la baryte unie à l'acide azotique.

La propriété en vertu de laquelle un corps en expulse un autre pour en prendre la place est appelée *affinité élective ;* mais remarquons dès à présent que l'affinité élective d'un corps relativement à d'autres n'est jamais absolue, mais bien relative aux circonstances où l'action chimique s'exerce. Il pourra donc arriver qu'il y ait des inversions d'affinité élective entre deux corps agissant dans des circonstances différentes.

(*b*) Un cas remarquable d'affinité élective a lieu lorsqu'un corps enlève en partie ou en entier un des principes à un composé ternaire ou quaternaire, en même temps qu'une autre portion du corps remplace comme équivalent le principe expulsé. C'est ce que M. Dumas a appelé *substitution*. Par exemple, dans un composé d'oxigène, de carbone et de 6 d'hydrogène, il pourra arriver que l'on aura :



Je reviendrai sur ces deux cas.

15. Enfin, pour achever de considérer l'affinité en elle-même, il faut l'envisager encore sous le rapport de la *quantité* ou de la *masse* des corps qui réagissent les uns sur les autres. C'est surtout dans les affinités les moins énergiques que l'influence de la masse est évidente.

Dans toutes les actions du ressort de la mécanique proprement dite, on tient compte de la *masse*, c'est-à-dire du nombre des parties matérielles dont on considère les actions, ou, en d'autres termes, on tient compte de leurs masses respectives, et la mécanique rationnelle considère ces masses comme homogènes.

Dans un système de parties matérielles à l'état solide, une force donnée s'y distribue proportionnellement au nombre des parties ou proportionnellement à la masse du système.

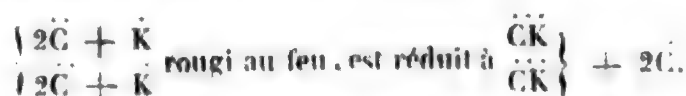
Exemple : { Une force communiquant 1 de vitesse V à une masse M
communiquera . . . . . ½ — à 2M
communiquera . . . . . 2 — à . . . . . $\frac{M}{2}$ }

Le produit de l'action ou la quantité du mouvement est toujours 1 :

$$1V \times 1M = 1$$
$$\frac{V}{2} \times 2M = 1$$
$$2V \times \frac{M}{2} = 1$$

Si dans les actions chimiques l'affinité ne croît pas indéfiniment comme la masse d'un des corps relativement à la masse de l'autre corps qui reste constante, cependant l'influence de la masse évaluée, en prenant l'équivalent de chaque corps pour unité de sa masse, est incontestable dans les exemples suivants :

Le carbonate de potasse représenté par 2 équivalents



Lorsqu'on tient dans un ballon avec de l'eau bouillante

$$\left\{\begin{matrix} 2\ddot{C} + \dot{K} \\ 2\ddot{C} + \dot{K} \end{matrix}\right., \text{ la décomposition est moindre } \left.{}^{3}\ddot{C}^{2}\dot{K}\right\} + \ddot{C} \text{ dégagé.}$$

Dans le premier exemple, $2\ddot{C}$ qui restent unis à $2\dot{K}$ sont plus fortement fixés que $2\ddot{C}$ qui s'en dégagent.

Dans le deuxième exemple, $3\ddot{C}$ qui restent unis à $2\dot{K}$ sont plus fortement fixés que $\ddot{C}$ qui se dégage.

Lorsqu'on fait bouillir 5 parties d'acide sulfurique monohydraté avec 3 parties d'eau, on observe qu'à mesure que l'eau se vaporise, il faut de plus en plus de chaleur, parce que la proportion de l'acide va en augmentant; et comme c'est en raison de son affinité pour l'acide que l'eau exige plus de 100° pour bouillir, il est évident que la quantité d'acide croissant relativement à celle de l'eau, celle-ci est plus fortement attirée, et dès lors il faut plus de chaleur pour la vaporiser; enfin quand la température est parvenue à 327°, l'acide se vaporise lui-même, uni à 1 équivalent d'eau par équivalent d'acide.

2. B. DE LA FORCE D'AFFINITÉ CONSIDÉRÉE RELATIVEMENT A L'ANTAGONISME DE PROPRIÉTÉS QUE LES CORPS QUI Y OBÉISSENT PEUVENT PRÉSENTER.

16. Lorsqu'on envisage les corps relativement à l'intensité plus ou moins grande de leur tendance à s'unir ensemble et aux propriétés les plus générales que montrent les composés chimiques produits en vertu de cette forte tendance mutuelle à la combinaison, on est conduit à considérer l'affinité d'un corps comme antagoniste de l'affinité d'un autre corps auquel il s'unit; il y a donc réciprocité d'énergie entre les deux affinités mutuelles, causes de la combinaison.

C'est de cette manière que j'ai toujours considéré :

Dans les corps composés, la *force acide* et la *force alcaline;*

Dans les corps simples, la *force comburante* et la *force combustible.*

Force acide et force alcaline.

17. Abstraction faite de toute vue de généralisation ou de classification philosophique, on a distingué parmi les corps composés un groupe d'acides et un groupe d'alcalis, parce que les corps d'un groupe agissent autrement sur l'organe du goût et sur les couleurs végétales que les corps de l'autre groupe.

Lorsqu'on a voulu faire entrer cette distinction artificielle dans la science en lui donnant tout à la fois le triple caractère de la généralisation, de la précision dans l'expression et de l'exactitude dans l'application, on a été conduit à considérer les acides et les alcalis non plus comme deux groupes distincts de corps, mais comme les deux extrêmes d'une série dont les intermédiaires participent plus ou moins des acides ou des alcalis par une analogie de composition ou de propriétés, sans qu'ils en possèdent les caractères distinctifs.

18. L'examen de ces corps intermédiaires, en montrant l'impossibilité de tracer une limite absolue entre les acides, les alcalis, et les corps qui s'en rapprochent le plus, d'après la considération de la saveur *aigre* ou de la saveur *lixivielle* et d'une certaine manière d'agir sur les couleurs végétales, a fait reconnaître comme

propriété vraiment caractéristique des acides et des alcalis, parce qu'elle leur est essentielle, la faculté qu'ils ont de se combiner ensemble, de manière que les combinaisons produites en proportions convenables, ne manifestant plus les propriétés caractéristiques de l'acide et de l'alcali qui constituent la combinaison, il y a *neutralisation mutuelle de ces propriétés.* Dès lors l'acidité et l'alcalinité, à ce point de vue, ne sont plus que des propriétés actives dérivées d'une affinité mutuelle des plus fortes appartenant à des corps composés.

Puisqu'il y a des caractères différentiels fort prononcés entre les acides et les alcalis énergiques, et que ces caractères disparaissent par le fait de l'union mutuelle des corps composés qui les possèdent, on peut regarder l'acidité et l'alcalinité comme deux *forces antagonistes;* et cette conclusion se trouve d'ailleurs parfaitement conforme à ce qui arrive dans la décomposition d'un sel par le courant électrique de la pile, lorsque l'acide va au pôle positif et l'alcali au pôle négatif.

18. Une fois l'antagonisme des acides et des alcalis démontré par la neutralisation de leurs propriétés caractéristiques, on verra, en considérant les corps que l'analogie de composition et de propriétés place entre eux, qu'il est impossible d'établir un groupe d'acides et un groupe d'alcalis parfaitement circonscrits, d'après la propriété qu'auraient les premiers de rougir le tournesol, et d'après la propriété qu'auraient les seconds de former avec l'acide azotique des composés neutres au tournesol, lesquels, lorsqu'ils seraient à base d'un oxide binaire, présenteraient le rapport de 1 d'oxigène de la base à 5 d'oxigène de l'acide (1).

En effet, le tournesol étant une matière organique rouge unie à de la potasse, il en résulte que la propriété qu'il a d'être rougi par les acides tient à ce que l'affinité élective de ce corps pour la potasse l'emporte sur celle de la matière rouge du tournesol. Dès lors, on conçoit qu'il peut y avoir des corps très analogues aux acides par leur tendance à s'unir aux bases, et qui cependant seront trop faibles pour enlever la potasse au tournesol, surtout si ces corps ont une forte cohésion et sont insolubles dans l'eau. C'est, en effet, ce qui a lieu pour la silice, les peroxides d'étain, d'antimoine, etc. S'ils ne rougissent le tournesol que lorsqu'ils sont excessivement divisés, il n'est pas moins vrai que leurs combinaisons avec les bases salifiables ont plus de rapport avec les sels qu'avec aucun autre composé.

L'observation est la même pour des oxides binaires qui forment avec l'acide azotique des composés dans lesquels l'acide renferme cinq fois autant d'oxigène que la base; évidemment ces combinaisons sont des sels dont les oxides possèdent l'alcalinité, quoique à un degré trop faible pour empêcher l'acide azotique auquel ils sont unis de rougir le tournesol.

19. Il suit de ce qui précède que pour prendre une idée juste de l'acidité et de l'alcalinité que manifestent au plus haut degré les corps extrêmes d'une même série, par exemple, celles des oxacides et des oxibases, il faut concevoir des corps intermédiaires dans lesquels les propriétés sont excessivement affaiblies, si elles ne sont pas nulles. L'eau, par exemple, est neutre aux réactifs colorés : mais tout le monde reconnaît qu'on peut la considérer comme corps basique ou alcalin, dans ses combinaisons définies avec les acides, et comme corps acide dans ses combinaisons définies avec les bases alcalines. Maintenant les termes de la série dont

(1) Cette définition range parmi les alcalis l'ammoniaque, la magnésie, la chaux, la strontiane, la baryte, la lithine, la soude et la potasse.

nous parlons n'ont point entre eux ce rapport mathématique qu'on observe entre les termes d'une série arithmétique ou géométrique. Enfin, les composés formés par l'union des corps extrêmes de la série sont neutres, tandis que les composés formés par l'union d'un corps extrême avec un corps intermédiaire ne le sont pas.

Force comburante et force combustible.

20. La conclusion à laquelle on est arrivé pour les corps complexes doués de l'acidité ou de l'alcalinité est absolument la même que celle où l'on arrive lorsqu'on veut établir une distinction entre les corps simples. Mais il y a une différence sur laquelle nous devons insister : c'est qu'il n'existe pas de caractères correspondant à la saveur et à l'action sur des corps colorés, pour distinguer les corps simples qui sont doués au plus haut degré de la propriété comburante ou de la propriété combustible, comme il en existe pour distinguer les acides d'avec les alcalis ; dès lors vous ne pouvez plus déduire immédiatement l'antagonisme des forces comburante et combustible d'un phénomène de neutralité, comme nous l'avons fait pour l'antagonisme des forces acide et alcaline d'après les considérations de la neutralité des composés salins.

21. Mais l'antagonisme de la force comburante et de la force combustible, sans avoir été explicitement définie par Lavoisier, a été implicitement admise par lui, lorsqu'il a fait résider la combustion dans l'union d'un corps simple comburant, l'oxigène, avec un corps combustible ; et cette manière de considérer la combustion n'a point été, quoi qu'on en ait dit, renversée lorsqu'on a considéré le phtore, le chlore, le brome, l'iode comme des corps analogues à l'oxigène.

22. Si nous avons égard maintenant à la décomposition par la pile des composés binaires formée d'oxigène, de chlore, de phtore, de brome, d'iode, unis avec des corps décidément combustibles, nous voyons ceux-ci se rendre au pôle négatif, tandis que les premiers corps vont au pôle positif ; dès lors nous sommes conduits, d'après ce résultat, à admettre l'antagonisme entre les deux forces dont nous parlons.

23. En définitive, nous arrivons donc à cette conclusion, que la *force comburante et la force combustible ne sont plus que des propriétés actives dérivées d'une affinité mutuelle des plus fortes, essentielles à des corps simples.* Nous ajoutons que, par des considérations analogues à celles que nous venons d'exposer, nous reconnaissons un antagonisme semblable entre des corps simples et des corps composés, tels que le cyanogène, etc.

3. C. DE LA FORCE D'AFFINITÉ CONSIDÉRÉE RELATIVEMENT AU NON-ANTAGONISME DE PROPRIÉTÉS DES CORPS QU'ELLE RÉUNIT.

24. Si à mon sens la distinction de l'affinité d'antagonisme, comme je viens de la présenter, est utile, dans le cas où il y a une grande affinité mutuelle entre deux corps soit composés, soit simples, et modification profonde de leurs propriétés caractéristiques, il y aurait un véritable inconvénient à vouloir ramener toutes les combinaisons à deux forces antagonistes ; c'est pour cette raison que je vais examiner des composés définis où cet antagonisme ne paraît pas exister dans leurs principes constituants.

Je conçois l'union de deux corps simples très analogues par leurs propriétés, et qui n'étant pas décidément comburants ou décidément combustibles, s'unissent en vertu d'une affinité dans laquelle il n'y a pas d'antagonisme ; surtout si un grand nombre d'atomes sont nécessaires à la constitution d'une seule molécule.

La plupart des composés neutres, ternaires et quaternaires d'origine organique, me paraissent très probablement formés directement d'oxigène, de carbone et d'hydrogène, et d'oxigène, de carbone d'hydrogène et d'azote; ou s'il y a un composé binaire et un corps simple ou deux composés binaires unis ensemble, ces composés ne peuvent être réduits en deux matières distinctes dont l'une serait comburante ou acide, par rapport à l'autre qui serait combustible ou alcaline.

Les composés dont je parle contiennent plus d'atomes, et généralement beaucoup plus, que les composés formés incontestablement d'un comburant et d'un combustible. Non seulement les atomes combustibles, carbone et hydrogène, sont nombreux, mais leurs proportions relativement aux atomes d'oxigène sont telles, qu'ils sont en excès aux proportions dans lesquelles ils constitueraient des composés stables tels que l'acide carbonique, l'oxide de carbone, l'eau, etc.

La composition des corps dont les éléments ne sont pas réunis en vertu de deux forces antagonistes se conçoit d'ailleurs parfaitement, lorsqu'on a égard dans la plupart de ces composés au grand nombre des atomes constituants et à la prédominance des atomes combustibles ; leur formation n'ayant lieu que dans l'échelle de température très limitée où la vie des êtres organisés est possible, on conçoit encore très bien comment l'*affinité incomplexe* peut s'exercer au lieu de l'*affinité d'antagonisme*, à ces températures peu élevées ; car alors les équilibres moléculaires de trois ou de quatre éléments sont possibles, tandis qu'à des températures plus élevées leur existence est impossible, des composés binaires stables comme l'eau, l'acide carbonique, l'oxide de carbone, des carbures d'hydrogène, de l'ammoniaque tendant alors à se former.

25. Il me semble très probable que les alcalis quaternaires appartiennent à cette catégorie de composés.

Nul doute que l'instabilité des composés organiques ne tienne en partie au grand nombre d'atomes dont leur molécule est formée.

Du moment où l'on considère l'attraction moléculaire comme une force universelle régissant toutes les matières que nous étudions, agissant aussi bien comme cohésion que comme affinité, il me semble incontestable que l'antagonisme de force animant des atomes ou des molécules de diverses espèces de corps n'est point une condition nécessaire de l'affinité, et que cela est vrai, surtout en général, lorsqu'il s'agit de molécules composées chacune de trois ou de quatre éléments et d'un grand nombre d'atomes.

DEUXIÈME GENRE. — FORCES PHYSIQUES.

26. L'influence des forces physiques telles que la chaleur, la lumière, l'électricité dans les actions chimiques, est incontestable, puisque ces agents déterminent des combinaisons des décompositions, et à la fois des combinaisons et des décompositions.

1. Chaleur.

27. Pour comprendre toute l'étendue du rôle de la chaleur dans les actions moléculaires, il faut rappeler qu'on lui attribue une action répulsive sur les molécules et les atomes de la matière, de sorte qu'elle est antagoniste, sous ce rapport, de toute force attractive tendant à mettre en contact mutuel ces mêmes molécules, ces mêmes atomes. Si nous avons distingué trois états d'équilibre dans la manière dont les molécules d'un corps, en tant qu'il ne s'altère pas, sont affectées par ces deux forces, l'état solide, l'état liquide, l'état fluide élastique, il n'en est pas moins vrai qu'il existe pour ce corps autant d'états d'équilibre qu'on peut distinguer de températures différentes auxquelles on l'expose.

28. La force attractive, considérée au point de vue physique comme antagoniste de la force répulsive de la chaleur, est appelée *force de cohésion*.

29. Si nous considérons la chaleur dans ses effets chimiques, nous verrons qu'elle produit trois genres de résultats A, B, C.

A. La chaleur décompose complétement les oxides d'or, d'argent et de mercure, et incomplétement les peroxides d'hydrogène et de manganèse.

B. Elle détermine des combinaisons, par exemple, celle du gaz oxigène avec le gaz hydrogène.

C. Elle détermine le chlore à s'unir avec l'hydrogène de la vapeur d'eau, de sorte que la première expulse l'oxigène de la combinaison avec l'hydrogène pour en prendre la place ou s'y substituer.

2. Lumière.

30. La lumière, ou plutôt les *rayons* appelés *chimiques*, qui, dans un faisceau de lumière solaire, accompagnent les rayons qui nous rendent les corps visibles, produisent les trois genres de résultats A, B, C.

A. Les oxides d'or, d'argent sont décomposés par eux, mais non le peroxide de mercure.

B. Le chlore et l'hydrogène se combinent à volume égal instantanément sous l'influence directe de la lumière solaire.

C. Le chlore dissous dans l'eau la décompose sous l'influence de la lumière solaire : il y a production d'acide chlorhydrique, dégagement d'oxigène et formation d'acide chlorique.

3. Électricité.

31. L'électricité, soit qu'elle agisse instantanément sous la forme d'étincelle ou par commotion, soit qu'elle agisse d'une manière continue sous la forme dite de *courant*, produit encore des effets analogues aux précédents, A, B, C.

A. L'étincelle électrique décompose le gaz ammoniac, le gaz hydrogène arséniqué, séléniuré, sulfuré, phosphuré, carburé, etc.

B. Elle détermine l'union de l'hydrogène avec l'oxigène, tout aussi bien qu'avec le chlore.

C. Le courant électrique établi par la pile, de manière que l'électricité positive se rende dans une coupe de sel ammoniac humide, et l'électricité négative dans du mercure contenu dans la coupe, donne lieu à une décomposition d'eau et de

sel, en vertu de laquelle le chlore et l'oxigène se portent au pôle positif, tandis que l'ammoniaque avec l'hydrogène de l'eau et celui de l'acide chlorhydrique vont au pôle négatif, où ils constituent l'amalgame ammoniacal (mercure $+ Az^2H^6 + 2H$).

32. Le courant voltaïque décompose l'eau, et, chose remarquable, chacun des éléments se porte à chacun des pôles de la pile.

Un charbon qui sert de conducteur à un pôle, dans un flacon d'oxigène, brûle vivement en dégageant du gaz acide carbonique.

Le fer mis dans l'eau, privé d'air, n'en dégage pas d'hydrogène, mais s'il est rendu électro-positif par son contact avec un métal, il passera à l'état d'oxide intermédiaire, et du gaz hydrogène sera mis en liberté.

4. Force physique inconnue (de contact ou catalytique).

33. Enfin, on connaît aujourd'hui un grand nombre de cas, en chimie, où des actions moléculaires, donnant lieu à des décompositions ou à des combinaisons, ou enfin simultanément aux unes et aux autres, sont déterminées par la présence d'un corps qui paraît, après l'action, être dans le même état qu'auparavant, de sorte qu'il agit sans qu'on soit fondé aujourd'hui à faire dépendre son influence d'une propriété particulière parfaitement définie : on exprime le fait en disant que le corps agit par *sa présence*, ce qui revient à dire qu'on ignore absolument en vertu de quelle propriété il agit. Exemples de ces actions : Le peroxide de manganèse décomposant l'eau oxigénée.

L'oxide de cuivre décomposant le chlorate de potasse à une température de 100°.

Une lame de platine déterminant la combinaison lente des gaz oxigène et hydrogène à une température de 2 à 300°.

34. L'action du ferment, dans la fermentation alcoolique, est rapportée, par quelques physiciens, à une influence de simple contact.

TROISIÈME GENRE. — FORCES MÉCANIQUES.

35. Quoique les forces mécaniques soient dans une catégorie fort différente de celle des forces physiques, cependant l'influence en est incontestable ; mais on se tromperait si l'on croyait qu'elles ont quelque chose de spécial, d'essentiel à l'action chimique, comme les forces physiques ; c'est, au reste, ce qui sera plus facile à comprendre lorsque nous aurons cité quelques exemples de l'une d'elles.

36. Si l'on comprime rapidement dans une pompe foulante un mélange de 1 volume d'oxigène et de 2 volumes d'hydrogène, il y a inflammation produite par l'union de ces deux gaz et de l'eau produite.

Est-ce le rapprochement des particules gazeuses par la compression qui a déterminé l'inflammation ? Je ne le pense pas ; les gaz vivement comprimés se sont assez échauffés pour que leur union se soit opérée.

Si vous chauffez dans un espace fermé un composé d'un principe immédiat fixe et d'un principe immédiat volatil, lesquels seront séparément indécomposables à la chaleur à laquelle on les expose, le composé ne sera pas altéré : telle est la craie, qui, fortement bourrée dans un canon de terre réfractaire, peut être chauffée jusqu'à la fusion sans altération, tandis que sous la pression de l'atmosphère, elle aurait été réduite en chaux et en acide carbonique. Une pression suffisante empêche donc la craie de perdre son acide carbonique.

C'est encore au moyen de la pression qu'on parvient à liquéfier l'arsenic et l'acide arsénieux, en les chauffant dans un espace où la température nécessaire à leur ébullition se trouve plus élevée qu'elle ne le serait sous la simple pression de l'atmosphère.

37. Si l'influence de la pesanteur ne paraît pas aussi prononcée dans les actions chimiques que l'influence de la division qu'on fait subir à un corps par des moyens mécaniques, et que l'est surtout celle de la compression opposée à des corps expansibles, cependant il est incontestable qu'elle ne peut être négligée. Ainsi, dans l'adhésion de deux disques placés horizontalement, le disque inférieur n'étant pas soutenu, il est évident que la pesanteur de toutes les molécules de ce disque agit contre la force de cohésion des surfaces en contact. La pesanteur agit encore dans la couche superficielle de l'atmosphère pour empêcher la diffusion dans l'espace des molécules gazeuses qui la constituent.

§ II.

COMMENT ON PEUT CONCEVOIR LA FORMATION DES COMPOSÉS CHIMIQUES ET LEURS DÉCOMPOSITIONS AU MOYEN DE CES FORCES.

38. J'ai fait remarquer que l'*affinité élective* n'est point absolue, mais bien relative, *aux circonstances* dans lesquelles les corps agissent; de sorte que de deux corps a et b donnés qui sont susceptibles de s'unir chacun séparément à un troisième corps y, il pourra arriver que a dans une circonstance expulsera b de sa combinaison y, tandis que dans une circonstance différente, l'inverse aura lieu. Conséquemment il est vrai qu'il y a une *affinité élective* dans les deux cas; mais il est vrai encore qu'elle n'est point absolue, puisque dans un cas l'*affinité élective* appartient à a, tandis que dans l'autre elle appartient à b. On voit d'après cela combien l'étude de l'affinité laisserait à désirer si l'on se bornait aux faits généraux précédemment exposés; l'étude des circonstances qui ont si grande influence sur l'ordre suivant lequel les corps se combinent dans leurs actions mutuelles est évidemment le complément nécessaire de la première étude. C'est en recherchant conformément à cette manière de voir, à évaluer l'influence des circonstances qui ont le plus d'énergie dans l'action chimique, qu'on prépare la solution de cette question finale. *Des corps étant donnés dans des proportions également données, et dans des circonstances de température, de pression, d'exposition à la lumière, d'état électrique, pareillement données, dire ce qu'il arrivera relativement à l'équilibre chimique, en déterminant les composés qui se formeront à l'exclusion d'autres composés qui seraient susceptibles d'être produits par les matières qui sont en présence, si les circonstances étaient différentes.* Il y a donc là une mécanique toute différente de la mécanique mathématique, puisque des circonstances qui n'ont aucune influence sur les actions que celle-ci étudie, sont toutes-puissantes dans la mécanique chimique.

39. Nous allons envisager les actions chimiques les plus remarquables relativement à l'ensemble des forces que nous avons étudiées jusqu'ici isolément d'une manière générale pour en définir les effets, et nous aurons égard aux proportions pondérables suivant lesquelles les corps réagissent.

40. A ce point de vue, nous considérerons les actions chimiques sous deux aspects : l'aspect *synthétique* et l'aspect *analytique*.

1° *Aspect synthétique.* Sous cet aspect, nous étudierons surtout le produit de l'action chimique donnant lieu à des combinaisons.

2° *Aspect analytique.* Sous cet aspect, nous étudierons surtout l'action chimique relativement aux décompositions auxquelles elle donne lieu.

41. La synthèse et l'analyse sont deux opérations générales que la chimie emploie pour connaître les corps au point de vue de leur définition en espèces et au point de vue de l'examen de leurs propriétés. Il n'est aucune science où les idées que ces mots expriment soient aussi claires et aussi précises dans leur application : partout où il y a union, il y a synthèse ; partout où il y a séparation, il y a analyse. Mais c'est à cause de cette précision même dans les idées qu'il est bon d'insister sur ce que la plupart des distinctions dans les sciences tiennent à la faiblesse même de notre esprit ; que dès lors il faut les prendre pour ce qu'elles sont réellement. Aussi, sous le premier aspect où nous allons étudier les actions chimiques, il y aura souvent à la fois synthèse et analyse, mais nous fixerons particulièrement notre attention sur le produit synthétique, comme sous le second aspect il y aura à la fois analyse et synthèse, mais alors nous fixerons particulièrement notre attention sur les produits que l'analyse aura séparés.

Sous chacun des deux aspects, où nous envisageons les actions chimiques, nous parlerons successivement de l'affinité de *solution*, de l'affinité *capillaire*, de l'affinité d'*antagonisme* et de l'*affinité sans antagonisme*.

PREMIER ASPECT. — DE L'ACTION CHIMIQUE AU POINT DE VUE SYNTHÉTIQUE.

1. AFFINITÉ DE SOLUTION.

42. C'est l'affinité en vertu de laquelle un liquide dissout un solide, un gaz et un autre liquide sans éprouver d'altération dans sa nature.

Ainsi l'eau dissout le sucre et le sulfate de potasse.

Elle dissout le gaz acide sulfureux et le gaz ammoniaque.

Elle dissout l'alcool, l'éther, l'acide sulfurique.

D'après cela l'affinité de solution n'existe pas lorsqu'un métal est dissous par un acide, puisqu'il y a décomposition d'une portion du dissolvant, soit de l'acide, soit de l'eau, soit à la fois de l'acide et de l'eau. Les chimistes de l'école de Lavoisier disaient que dans ces cas il y a *dissolution*, tandis que dans les précédents il y a *solution*.

a. *Solution d'un solide par un liquide.*

43. Deux cas se présentent dans la solution des solides par un liquide : dans le premier, on n'a aucune raison de croire que les molécules du solide soient changées dans leur constitution ; elles sont simplement désagrégées. L'action dissolvante l'emporte sur la force de cohésion moléculaire. Dans le deuxième cas, les molécules du solide éprouvent un changement de composition.

44. *Premier cas.* Dans la lutte de la force dissolvante d'un liquide contre la force de cohésion moléculaire d'un solide, il n'y a pas de phénomène parfaitement défini au moyen duquel on puisse distinguer un état d'équilibre entre les forces opposées qui correspondrait à la neutralité que nous ont offerte les composés d'un acide et d'un alcali énergique, et, pour parler d'une manière plus générale, qui correspondrait aux différentes proportions que des corps doués de propriétés antagonistes présentent dans leurs combinaisons définies. A l'égard de l'action d'un

liquide sur un solide, il existe autant d'états d'équilibre qu'on peut distinguer de solutions saturées d'un même corps, relativement aux proportions différentes qui constituent chacune d'elles, et qui résultent de la diversité des températures où elles ont été respectivement faites.

En cela, il y a analogie entre les différents états d'équilibre que manifestent les molécules d'un même corps observés à des températures différentes, lorsqu'elles sont sollicitées par la force de cohésion et la force répulsive de la chaleur; mais il y a cette différence que la force dissolvante, agissant par affinité, ne tend pas comme la force répulsive de la chaleur à écarter indéfiniment les molécules qu'elle sollicite.

Si, en général, la force dissolvante s'accroît par l'élévation de température, il existe des substances qui sont plus solubles à froid qu'à chaud, comme l'est l'hydrate de chaux et le butyrate de cette base relativement à l'eau; il reste à savoir si les précipités qui se forment ont la même composition que les corps avant d'avoir été dissous.

45. *La force de cohésion moléculaire*, étant simplement surmontée dans une solution, lorsque la force dissolvante viendra à s'affaiblir, les molécules des corps dissous se réuniront, et souvent elles cristalliseront, si la séparation se fait lentement.

46. *Deuxième cas.* Si l'on conçoit facilement le cas où une solution s'opère sans que les molécules éprouvent de changements dans leur constitution, parce que le dissolvant les dissout en s'y unissant, en les enveloppant de toutes parts, soit qu'il ne pénètre pas entre les atomes de la molécule, soit qu'il y pénètre, on concevra des solutions où les molécules dissoutes éprouvent un changement dans leur composition spécifique, parce qu'il y aura addition d'une portion du dissolvant qui se fixera en proportion définie à chaque molécule, ou qu'il y aura, au contraire, dissociation d'une partie des atomes des molécules.

47. Lorsque le sulfate de soude anhydre est dissous à froid dans l'eau, il y a combinaison d'eau accusée par un dégagement de chaleur, puis solution d'*une molécule de sulfate de soude hydraté.*

La solution, cristallisant à la température ordinaire par évaporation spontanée, donne du sulfate de soude hydraté $\dddot{S}\ \dot{S}o + 10HH$. De sorte qu'avant la solution une molécule de sulfate de soude a pris 10 d'eau.

Même résultat pour des chlorures binaires, qui, en se dissolvant dans l'eau, passent à l'état de chlorhydrate.

Chlorure d'antimoine, un peu d'eau . . .	acide chlorhydrique + chlorure (solution). oxide d'antimoine + chlorure (précipité).
— — beaucoup d'eau. .	solution $6ClH + \dot{A}t\dddot{A}t$ + aqua.
Chlorure de chrome et eau.	chlorhydrate de chrome.
Chlorure d'aluminium et eau	chlorhydrate d'alumine.
Bichlorure d'étain, peu d'eau	cristaux hydratés.
— — beaucoup d'eau	acide chlorhydrique et peroxide d'étain.

48. Lorsque le dissolvant agit également sur les principes immédiats d'un composé dans beaucoup de cas, surtout lorsque ces principes n'ont pas une grande affinité naturelle, le composé seul éprouvera de grands changements dans la solution.

Peu d'eau dissout l'azotate de bismuth.

Plus d'eau sépare de la solution du sous-azotate.

Plus d'eau encore faisant disparaître le précipité, on doit considérer le liquide

non plus comme une solution d'azotate de bismuth neutre, mais comme du sous-azotate dissous dans de l'eau et de l'acide azotique.

b. *Solution d'un gaz dans un liquide.*

49. Lorsqu'un gaz est dissous par un liquide, la force antagoniste de l'affinité est la force répulsive dont les molécules des gaz sont animées, ou la force qui tend à maintenir l'état gazeux, *force* qu'on peut appeler *expansive* avec plusieurs auteurs.

Évidemment l'élévation de température sera contraire à l'affinité du liquide pour le gaz.

Deux cas généraux peuvent avoir lieu dans la solution d'un gaz par un liquide :

1° Le gaz est dissous sans que sa molécule forme une combinaison définie avec le liquide ;

2° Le gaz est dissous de manière que sa molécule forme une combinaison définie avec le liquide.

50. *Premier cas.* Les gaz peu solubles dans l'eau, tels que l'azote, l'oxigène, l'acide carbonique, sont dans ce cas. La congélation défait la solution.

51. *Deuxième cas.* Les gaz très solubles forment très probablement des combinaisons définies qui peuvent se dissoudre en proportion indéfinie dans l'eau.

Le chlore forme dans l'eau refroidie au-dessous de 8° des cristaux d'hydrate ; à une certaine température, la solution n'est plus que celle du chlore dans le liquide.

c. *Solution mutuelle de deux liquides.*

52. Il faut distinguer deux circonstances qui peuvent se présenter dans la solution de deux liquides : celle où ils s'unissent en toutes proportions sans former de combinaison définie, et le cas où une combinaison définie, formée d'abord, est dissoute ensuite en proportion indéfinie dans un des liquides.

2. AFFINITÉ CAPILLAIRE.

53. J'appelle affinité capillaire, l'affinité exercée par un corps solide, qui conserve sa forme apparente et qui agit surtout par les molécules de sa surface ; de là l'épithète de capillaire que je donne à l'affinité exercée dans cette circonstance.

L'affinité capillaire peut avoir lieu :

1° Entre deux corps solides ;

2° Entre un solide et des corps à l'état liquide ;

3° Entre un solide et des corps à l'état gazeux.

Les combinaisons produites sous l'influence de l'affinité capillaire sont généralement en proportions indéfinies, mais elles pourraient à la rigueur avoir lieu en proportions définies, dans le cas où il existe une affinité prononcée entre le corps solide et celui qui s'y combine.

a. *Affinité capillaire entre deux solides.*

54. Le cas le plus remarquable de cette affinité est celui qui se manifeste dans le procédé de l'aciération du fer par voie de cémentation.

b. *Affinité capillaire entre un corps solide et un corps à l'état liquide.*

55. Cette affinité est extrêmement fréquente : tous les composés chimiques que l'on prépare dans les arts de la teinture et du tannage en sont des exemples.

56. On peut attribuer encore à l'affinité capillaire l'état où se trouve sinon toute l'eau qui donne aux tissus frais des animaux les propriétés physiques dont ils jouissent, du moins une portion de ce liquide.

c. *Affinité capillaire entre un solide et un gaz.*

57. Tous les corps poreux qui absorbent des gaz, des corps odorants, sont encore des exemples de l'affinité capillaire.

3. AFFINITÉ D'ANTAGONISME.

58. Dans l'état actuel de nos connaissances, l'affinité mutuelle des acides et des alcalis étant la plus forte que nous connaissions parmi celles des corps composés, un corps acide mis en présence de corps qui peuvent constituer un alcali ou une base salifiable déterminera la formation de ce dernier corps, et réciproquement.

Force acide et force alcaline.

a. *Force acide.*

59. *Premier exemple.* L'eau n'est pas décomposée par le fer à la température ordinaire pendant un contact de quelques heures; si l'on ajoute au mélange de l'acide sulfurique, du gaz hydrogène se dégage pendant que l'oxigène forme avec le fer et l'acide sulfurique du sulfate de protoxide de fer.

On fait donc dépendre la décomposition de l'eau de l'affinité de l'acide sulfurique pour l'oxigène et le fer constituant le protoxide de ce métal.

Toutes choses égales d'ailleurs, plus le fer est divisé, plus le sulfate de protoxide de fer produit se trouve dans des conditions de facile dissolution, et plus l'effet est rapide.

La diminution de la force de cohésion du fer opérée par voie mécanique (division physique), et la dissolution par voie chimique du composé produit, favorisent donc l'action chimique de l'acide de l'eau et du fer.

60. *Deuxième exemple.* L'état électro-positif qu'un métal plongé dans un acide est susceptible de prendre peut encore concourir avec l'affinité d'un acide pour un alcali et déterminer la formation de cet alcali aux dépens de l'eau : c'est ce qu'on observe surtout lorsqu'on met du zinc parfaitement pur dans de l'acide sulfurique faible, à peine est-il attaqué; mais s'il est allié d'un métal qui le rendra électropositif, alors la décomposition sera plus ou moins rapide.

L'étain dans l'acide nitrique à 6° de l'aréomètre présente le phénomène remarquable d'une dissolution sans dégagement de gaz, par la raison que l'hydrogène provenant de l'eau décomposée forme de l'ammoniaque avec l'azotate d'une portion d'acide décomposée; dès lors on peut dire que l'acidité donne lieu à la formation de deux bases, le protoxide d'étain et l'ammoniaque.

61. Il est des cas où l'acide azotique très concentré n'a aucune action sur un métal qu'il dissoudrait s'il était moins concentré. Il suffit d'une circonstance légère pour déterminer l'action. Il est difficile de donner la cause précise de l'inertie des corps dans cette circonstance; cependant on peut comprendre que plus l'acide est pur, plus sa cohésion est grande relativement à la disposition qu'il a pour mouiller le métal.

b. *Force alcaline.*

Ce que nous avons dit de la force acide pour déterminer la production d'une base salifiable peut s'appliquer au cas contraire où un alcali est en présence d'éléments capables de produire un acide.

Exemples : 1° Ainsi la potasse, mise en contact avec l'eau et le zinc, donne lieu

à un dégagement d'hydrogène et à une formation d'oxide de zinc qui joue le rôle d'acide relativement à la potasse.

2° Le changement de la stéarine, de l'oléine, etc., en glycérine et en stéarate et oléate sous l'influence alcaline.

3° La tendance du sulfure de potassium à se changer en sulfate par son union avec de l'oxigène.

---

62. Si une température plus élevée que celle de l'atmosphère peut favoriser l'action de la force acide ou de la force alcaline, cependant il ne faut pas dépasser une certaine limite, du moins toutes les fois qu'il y a en présence des atomes de diverses espèces susceptibles de donner naissance à des composés doués à différents degrés de la volatilité ; car alors les composés salins qui ne sont pas formés de principes immédiats fixes, tels que l'acide phosphorique, l'acide borique, l'acide silicique, la chaux, la strontiane, la baryte, etc., tendent à se réduire en composés binaires représentés par un comburant et un combustible ou à la fois par un de ces composés et un corps simple.

Force comburante et force combustible.

63. Les produits matériels de ces deux forces étant généralement des composés binaires, il doit arriver que ceux qui résultent de l'union d'un comburant énergique avec un combustible énergique auront une grande stabilité, et conséquemment pourront se produire à des températures très élevées ; dès lors il ne sera pas surprenant qu'en faisant réagir des acides oxigénés sur des combustibles à des températures fort élevées, au lieu d'obtenir des sels on n'obtienne que des oxides.

Il est évident encore que dans les réactions d'un corps simple sur un composé binaire, où il y a substitution du premier à un des éléments du composé, l'élément expulsé doit être l'analogue du corps expulsant.

DE L'INTERVENTION DE LA FORCE EXPANSIVE DE LA CHALEUR RELATIVEMENT AUX FORCES COMBURANTE ET COMBUSTIBLE, ACIDE ET ALCALINE.

64. La force expansive de la chaleur peut intervertir l'ordre de plus grande affinité qu'on puisse observer entre des corps antagonistes.

Exemples : 1° Un comburant volatil médiocrement énergique, tel que l'iode, pourra être expulsé de sa combinaison avec un combustible fixe par un comburant beaucoup plus faible que lui, mais qui est capable de former un composé fixe avec le combustible.

2° L'acide borique, qui a une acidité très faible, mais qui est fixe, est susceptible d'éliminer au feu l'acide sulfurique des sulfates à bases fixes.

4. AFFINITÉ SANS ANTAGONISME.

65. Une des conséquences de la manière dont nous avons envisagé la *force d'affinité considérée relativement au non-antagonisme des corps qu'elle réunit* (pages 883 et suiv.), c'est que cette affinité agit surtout dans l'intérieur des végé-

taux et des animaux pour former les principes immédiats dont les atomes sont nombreux et dans lesquels ceux qui sont combustibles prédominent sur les autres. Ce que nous venons de dire sur l'influence de la température dans l'action des corps explique comment ces unions sont possibles, puisque la température est peu élevée dans les êtres vivants, et que les corps réagissent en général à l'état naissant.

DEUXIEME ASPECT. — DE L'ACTION CHIMIQUE AU POINT DE VUE ANALYTIQUE.

1. AFFINITÉ DE SOLUTION.

66. Si l'on se rappelle la manière dont nous avons envisagé l'affinité de solution au point de vue synthétique, les deux forces que nous avons distinguées dans les cas où le corps à dissoudre est solide ou bien gazeux, il sera facile d'expliquer l'influence des circonstances où ces deux sortes de solutions se défont.

A. 67. En effet, dans le cas de la solution d'un solide dans un liquide, l'affinité du liquide a surmonté la force de cohésion en vertu de laquelle le solide existait à cet état; en outre, nous avons vu l'influence de la chaleur pour favoriser ce résultat. Eh bien, que la température de la solution s'abaisse ou que l'évaporation diminue la proportion du liquide par rapport au solide, et l'on concevra très bien comment, la force dissolvante s'affaiblissant, le corps dissous tendra à repasser à l'état solide, et pourquoi il se précipitera dès que le liquide sera parvenu au-dessous de la saturation. Maintenant si les molécules qui se séparent en vertu de l'insolubilité sont dans une condition convenable, elles cristalliseront en vertu de leur cohésion mutuelle.

B. 68. Pour le cas de la solution d'un fluide élastique dans un liquide, on conçoit que l'élévation de la température, la diminution de la pression de l'atmosphère quelconque qui comprime la solution, favoriseront la séparation de ce fluide; dès lors il est facile, d'après cette considération, de s'expliquer l'effet du vide sur une solution de ce genre.

C. 69. Les vues précédentes sont applicables au cas où deux liquides étant dissous l'un par l'autre, ils diffèrent par la disposition à se coaguler ou par la disposition à prendre l'état élastique. En effet, on conçoit que l'action du froid pourra opérer la congélation de l'un à l'exclusion de l'autre, et qu'un résultat analogue, quant à la séparation des deux liquides, pourra avoir lieu par une élévation de température qui vaporisera l'un des deux, soit à l'exclusion de l'autre, soit en une proportion beaucoup plus forte.

2. AFFINITÉ CAPILLAIRE.

A. *Deux corps qui se sont unis par affinité capillaire à l'état solide.*

70. Deux corps qui se sont combinés par cémentation dans un espace limité peuvent, dans un espace illimité, être séparés par la chaleur, si l'un est volatil et l'autre fixe, soit absolument, soit relativement au premier.

71. Deux corps qui se sont combinés par cémentation dans une atmosphère neutre ou dans le vide peuvent être séparés par l'action d'un gaz comburant qui agira exclusivement sur l'un d'eux pour former un composé volatil. Ainsi du platine qui se sera arséniuré par cémentation, de l'argent qui se sera sulfuré par cémentation, reviendront à l'état de pureté, lorsqu'on les chauffera au milieu de l'air

sans les fondre ; l'arsenic se changera en acide arsénieux et le soufre en acide sulfureux.

B. *Un corps solide qui s'est uni à un corps qui était en solution dans un liquide.*

72. Dans beaucoup de cas, et en teinture, par exemple, où des étoffes ont enlevé des corps qui étaient en solution dans un liquide en se combinant intégralement avec les corps dissous, comme cela a lieu pour le coton et l'alun, la combinaison peut être détruite en élevant la température de l'eau et en la faisant agir en grande quantité.

Lorsque le sulfate de cuivre s'est uni à la laine à froid, on peut l'en séparer du moins pour la plus grande partie, en faisant réagir une grande masse d'eau froide par des lavages successifs. Si l'on élevait la température, la séparation deviendrait impossible, parce que le soufre de la laine formerait avec le cuivre un sulfure insoluble.

L'eau peut enlever pareillement des matières colorantes neutres qui se sont fixées aux étoffes, et, à plus forte raison, des acides et des bases qui sont pareillement susceptibles de s'y combiner.

73. Si une étoffe s'est unie à l'acide ou à la base insoluble qui faisait partie d'un sel, on pourra séparer de l'étoffe ce principe en recourant à un corps qui en sera l'antagoniste, mais qui jouira de la propriété de former avec lui un composé soluble dans l'eau. C'est ainsi que de la laine, de la soie, du coton qui se sont unis à du peroxide de fer par leur immersion dans un bain ferrugineux, peuvent être dépouillés de cet oxide en les plongeant dans de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. Lorsqu'il s'agit de la laine, il ne faut pas opérer au-dessus de 45° ; autrement on opérerait, par l'effet de la chaleur, une combinaison de laine et d'oxide de fer qui serait très stable.

74. Il est des cas où l'on peut séparer un corps qui a été fixé par affinité capillaire à un autre corps, en recourant à une affinité élective. Je citerai, pour exemples de ce cas, les faits suivants : On expose une gravure dans l'eau d'iode ; celui-ci se porte sur les noirs de la gravure, de préférence au blanc du papier. En appliquant la gravure dont les noirs sont iodés sur l'enduit amylacé d'une plaque de verre, l'image de la gravure apparaît en bleu d'iodure d'amidon ; puis en appliquant cette image bleue mouillée sur une plaque de cuivre, l'amidon se décolore, il cède l'iode au cuivre, et les traits des dessins sont reproduits sur ce métal en iodure cuivreux. Ces faits remarquables ont été découverts par M. Niepce de Saint-Victor.

C. *Un corps solide uni par affinité à un corps qui était à l'état gazeux.*

75. Les gaz et les vapeurs qui ont été absorbés par des solides peuvent en être séparés en totalité ou en grande partie, au moyen de la chaleur qui augmente la tension des fluides élastiques, condensés à la surface du solide, ou bien en exposant les solides au vide. Il est entendu que celui-ci doit être entretenu de manière que la vapeur ne s'y accumule pas.

76. La présence d'un liquide diminue beaucoup la faculté qu'ont certains corps poreux d'absorber les gaz ; ainsi l'eau mise en contact avec le charbon saturé d'un gaz peu soluble met en liberté une portion de ce gaz.

3. AFFINITÉ D'ANTAGONISME.

77. L'affinité d'antagonisme, considérée au point de vue analytique, c'est-à-dire au point de vue des décompositions que les corps éprouvent, comprend les faits les plus complexes de la mécanique chimique ; et ce qui arrive toujours dans les sujets compliqués, la difficulté inhérente à l'interprétation théorique de ces faits a été augmentée par le défaut de précision du langage dont on s'est servi pour exprimer cette interprétation. Cette remarque s'applique surtout à la manière dont on a parlé :

1° De la substitution d'un acide ou d'une base à un autre acide ou à une autre base, lorsqu'il y a précipitation d'un corps expulsé dans une solution saline ;

2° De l'échange mutuel opéré entre les principes immédiats analogues de deux solutions salines que l'on mêle, lorsqu'il peut se produire un sel moins soluble que ceux qui existaient avant le mélange.

78. En remplaçant l'expression de *force de cohésion*, dont Berthollet s'est servi pour expliquer la réaction par le mot *insolubilité*, je triompherai de la difficulté dont je parle.

Il est important de remarquer que le mot insolubilité employé dans le sens absolu désigne le *néant d'affinité* d'un liquide pour un certain corps ; dès lors on ne peut employer l'expression de *force d'insolubilité* ou même celle de *force de cohésion* pour expliquer théoriquement l'insolubilité d'un corps dans un liquide. Car supposons isolée *une molécule de gomme arabique :* elle est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Il en est de même d'une molécule de *résine*, elle est *insoluble* dans l'eau et soluble dans l'alcool. Nous prenons ces faits comme des propriétés essentielles à une molécule de gomme ou à une molécule de résine ; ils rentrent dans le cas général de l'affinité élective dont nous n'expliquons pas la cause première, mais dont nous exprimons l'existence en disant qu'il y a affinité entre l'eau et la gomme, entre l'alcool et la résine, et néant d'affinité ou insolubilité absolue entre l'alcool et la gomme, entre l'eau et la résine. Dans le cas de solution, il y a force d'affinité ; dans le cas d'insolubilité, il y a *néant de force.*

Si maintenant vous considérez un ensemble de molécules de gomme ou de résine, il est certain que la force de cohésion qui les réunit en *agrégat* tend à les maintenir contre tout changement, et qu'il ne peut y avoir de solution de l'agrégat sans que cette force soit surmontée ; mais évidemment dans le cas d'*insolubilité absolue* l'influence de la force de cohésion est nulle dans le phénomène, puisqu'on le conçoit clairement avec une seule molécule libre de toute force de cohésion tout aussi bien qu'avec un ensemble de molécules (6).

79. Je vais examiner, au point de vue théorique, les six cas suivants, où il y a décomposition chimique, afin de rechercher les causes auxquelles on peut les attribuer :

Premier cas. Action des dissolvants sur les principes immédiats d'un sel, qui sont inégalement solubles.

Deuxième cas. De la force d'expansibilité ou de la volatilité considérée relativement à la décomposition d'un sel par un acide, par un alcali ou par un sel.

Troisième cas. Influence de l'insolubilité considérée dans la précipitation produite par l'addition d'un acide ou d'un alcali à la solution d'un sel.

Quatrième cas. Influence de l'insolubilité dans la décomposition mutuelle des sels solubles.

Cinquième cas. Intervention d'un corps combustible dans la décomposition d'un sel dissous dans l'eau.

Sixième cas. Intervention d'un corps comburant dans la décomposition partielle d'un composé ternaire ou quaternaire, dont les éléments sont unis en vertu d'*affinités* simples non antagonistes (*substitution*).

PREMIER CAS. — *Action des dissolvants sur les principes immédiats d'un sel qui sont inégalement solubles.*

80. Si l'action des dissolvants est généralement plus faible que l'affinité d'antagonisme existant entre un acide et une base salifiable, ce serait une erreur d'en conclure que l'*affinité qui produit une neutralisation étant une force essentiellement supérieure à l'affinité d'un dissolvant pour les corps qu'il dissout, il n'y aura aucun sel susceptible d'être décomposé en tout ou en partie par un dissolvant dont l'affinité est plus ou moins différente pour chacun des principes immédiats de ce sel.* D'après les remarques faites précédemment (42 et suiv.), il est évident que la température à laquelle le dissolvant agira, et sa proportion relativement au sel, auront une grande influence sur le résultat.

81. Parmi les sels formés d'une base insoluble dans l'eau et d'un acide qui s'y dissout, il en est qui sont réduits par l'action de ce liquide en sous-sel et même en oxide qui ne se dissout pas, et en acide qui se dissout en entraînant une proportion variable d'oxide, ou plutôt de sous-sel. Un résultat inverse peut avoir lieu pour un sel dont la base est soluble et l'acide insoluble.

On voit donc comment l'*insolubilité d'un des principes d'un sel dans un liquide capable de dissoudre l'autre principe peut devenir une cause de la décomposition de ce sel.*

Cette décomposition peut être due à la faible affinité mutuelle des deux principes immédiats du sel, relativement à l'affinité du disolvant, qui est d'ailleurs peu énergique ; ou bien encore à l'énergie de l'affinité du dissolvant pour un des principes du sel, ces principes pouvant d'ailleurs être unis en vertu d'une affinité énergique. Ces deux cas peuvent exister ; mais ce serait aller au delà des faits connus, que de vouloir ranger aujourd'hui les sels décomposables par un dissolvant en deux groupes relativement à la distinction que je viens d'établir.

82. Peu d'eau mise avec le stéarate de potasse ne l'altère pas ; mais 100 parties d'eau froide le réduisent en potasse qui est dissoute, et en bistéarate qui ne l'est pas.

On voit donc comment le principe soluble dans l'eau, la potasse, est séparé en partie par une quantité suffisante de ce liquide froid d'avec l'acide stéarique qui est absolument insoluble, et comment l'affinité de cet acide retient l'autre partie de la potasse.

83. L'éther, dissolvant mieux l'acide stéarique que la potasse, a une action fort différente de celle de l'eau. En effet, c'est de l'acide qu'il enlève au stéarate : et si on le fait réagir à chaud sur le bistéarate de potasse, on peut réduire celui-ci en stéarate neutre.

Une conséquence de l'action de l'eau et de l'éther sur le stéarate de potasse, est qu'on pourrait réduire ce sel en ses deux principes immédiats, en le soumettant à l'action successive de l'eau et de l'éther.

84. Enfin, l'alcool dissolvant également bien la potasse et l'acide stéarique, il n'y a pas de raison pour qu'il décompose le stéarate neutre de potasse et le bistéarate. C'est aussi ce que l'expérience démontre. Ces deux sels sont dissous sans altération par l'alcool bouillant, et par le refroidissement ils s'en séparent en cristaux.

DEUXIÈME CAS. — *De la force d'expansibilité ou de la volatilité considérée relativement à la décomposition d'un sel par un acide, par un alcali ou par un sel.*

85. Un acide volatil est expulsé d'un sel par un acide plus fixe ou moins volatil que le premier, dans les circonstances où la réaction a lieu.

Prenons pour exemple une solution de carbonate de soude ou de potasse dans laquelle on verse de l'acide azotique; celui-ci s'unit à l'alcali, et le gaz acide carbonique se dégage avec effervescence. On conçoit que, dans le carbonate alcalin, la force expansive qui anime le gaz carbonique libre de toute combinaison, aux températures et aux pressions ordinaires, est surmontée en raison de l'affinité mutuelle de l'acide et de l'alcali; mais n'étant pas détruite pour cela, dès que l'affinité de l'acide azotique pour l'alcali vient à concourir avec celle de l'acide carbonique, celle-ci s'affaiblit de toute la tendance qu'il a à prendre l'état gazeux, et il arrive un moment où la décomposition est opérée en vertu de cette tendance.

86. On conçoit qu'il y aura beaucoup de cas qui rentreront dans l'explication que je viens de donner de la décomposition d'un carbonate alcalin par l'acide azotique.

Ainsi l'on conçoit que, quand il s'agira d'un carbonate insoluble, l'acide décomposant devra être dans la condition de former une solution avec la base du carbonate.

On conçoit encore qu'il y aura tel acide fixe au feu, comme l'acide silicique, par exemple, qui, à l'aide de la chaleur, pourra décomposer des sels très stables, mais dont les acides sont susceptibles de se volatiliser, soit sans décomposition, soit en en subissant une.

87. Il est évident que, dans le cas où il s'agit d'un sel ammoniacal dont la base est volatile, la force expansive intervient lorsqu'on a mis ce sel en contact avec une base fixe et dans des circonstances où l'ammoniaque peut prendre l'état élastique.

88. La théorie est encore applicable au cas d'un sel ammoniacal, le sulfate, par exemple, qui est chauffé avec du sous-carbonate de chaux. On obtient du carbonate d'ammoniaque sublimé, et un résidu fixe de sulfate de chaux. Les tendances différentes à l'expansion et l'affinité mutuelle des corps fixes d'une part, et l'affinité mutuelle des corps volatils d'une autre part, expliquent le résultat de la réaction des corps. En effet, la chaleur, tendant à volatiliser l'acide carbonique et l'ammoniaque d'une part, affaiblit l'affinité de l'acide sulfurique pour l'ammoniaque, et celle de l'acide carbonique pour la chaux, en même temps que l'affinité mutuelle de l'acide sulfurique et celle de la chaux tendent à constituer un sel fixe à la température où le carbonate d'ammoniaque peut se former par l'affinité mutuelle de l'acide et de la base qui sont tous les deux volatils. Nous verrons plus tard la nécessité de considérer les affinités qui donnent lieu à la formation du sulfate de chaux et du carbonate d'ammoniaque, comme relative à la circonstance dans laquelle s'effectue la réaction, c'est-à-dire à une certaine température agissant sur des matières sèches.

TROISIÈME CAS. — *Influence de l'insolubilité dans la précipitation produite par l'addition d'un acide ou d'une base à la solution d'un sel.*

89. Lorsqu'un sel dissous dans un liquide est formé d'un principe immédiat soluble et d'un principe immédiat insoluble dans ce même liquide, on doit voir dans l'*insolubilité* du dernier principe une cause tendant incessamment à opérer la décomposition du sel, puisque cette tendance est opposée à l'affinité dissolvante du liquide qui tend à retenir le principe soluble en solution.

De là les conséquences suivantes :

90. PREMIÈRE CONSÉQUENCE. Toute force qui tendra à affaiblir l'affinité du principe soluble pour le principe insoluble favorisera la séparation des deux principes l'un d'avec l'autre. *Ce sera le cas de l'action d'un corps soluble doué d'une affinité antagoniste de celle du corps soluble.*

Premier exemple. Une solution de sulfate de magnésie précipite de la magnésie hydratée lorsqu'on y ajoute de la potasse, qui, en s'unissant à l'acide sulfurique, forme un sel soluble dans l'eau.

Deuxième exemple. Une solution de colombate ou de stannate de potasse précipite de l'acide colombique ou de l'acide stannique lorsqu'on y ajoute de l'acide azotique, qui, en s'unissant avec la potasse, forme un sel soluble dans l'eau.

91. DEUXIÈME CONSÉQUENCE. Toute force qui tendra à augmenter la tendance du principe insoluble à se séparer favorisera la séparation de l'un des principes du sel d'avec l'autre. Ce sera le cas de l'*action d'un corps soluble antagoniste du principe soluble, qui pourra former avec ce dernier un sel insoluble.*

Exemple. Une solution d'oléate de potasse dans l'eau est réduite par l'eau de chaux, l'eau de strontiane ou l'eau de baryte, en potasse pure qui reste en solution, et en oléate de chaux, de strontiane ou de baryte qui se précipite.

Il ne faut pas perdre de vue que dans les cas particuliers qui rentrent dans le cas général dont je parle, le corps qui est mis en liberté n'a pas la faculté de dissoudre le composé qui se précipite.

92. Je pourrais à la rigueur me borner à ce que je viens de dire du troisième cas : cependant pour les personnes qui veulent approfondir l'étude d'un des sujets les plus importants de la mécanique chimique, j'entrerai dans quelques détails propres à donner plus de précision à l'état actuel de nos connaissances, lorsqu'on envisage le sujet au point de vue critique.

93. Pour bien comprendre le troisième cas, il faut considérer deux bases puissantes en présence d'un acide puissant, ou deux acides puissants en présence d'une seule base dans un dissolvant neutre, comme se partageant également le principe antagoniste, ou, ce qui revient au même, se représenter les trois corps pêle-mêle. C'est dire que dans cette solution il n'y a pas de motifs pour croire à un arrangement moléculaire plutôt qu'à un autre.

a. Mais si un des acides en présence d'une même base a évidemment plus de puissance que l'autre, il y a une grande probabilité que la base est unie à l'acide puissant et que le sel est dissous dans l'acide faible. Tel me semble être l'état du phosphate de chaux dissous dans l'acide acétique.

b. Lorsque deux acides puissants sont en présence d'une base, et que la combinaison de l'un de ces acides avec la base est insoluble dans l'eau, le sel insoluble se

forme. D'après les idées que j'ai émises sur l'insolubilité considérée comme un *néant d'affinité*, ce n'est point à la force de cohésion qu'il faut attribuer ce résultat, mais bien à l'*affinité* envisagée non plus d'une manière absolue, mais relative au dissolvant ou à son affinité pour les sels qui peuvent être produits. Or, si le *pêle-mêle* peut être admis dans le cas où deux principes puissants sont en présence d'un principe antagoniste également puissant dans un liquide dissolvant neutre, il n'en est plus de même si l'un des principes solubles peut former avec le principe antagoniste un composé insoluble. Car il est évident que pour que ce composé ne se forme pas, le dissolvant représenté par le liquide neutre et le principe libre doit surmonter l'affinité en vertu de laquelle les deux corps ont tendance à faire un sel insoluble. Or, si le composé est réellement insoluble, on ne voit point pourquoi il ne se formerait pas, puisque les molécules sont libres dans leur état liquide.

Exemple. Le sulfate de baryte étant insoluble dans l'eau et dans la plupart des acides étendus de ce liquide, on voit comment l'acide sulfurique doit décomposer radicalement l'azotate de baryte et mettre l'acide azotique en liberté.

c. Il existe des sels insolubles formés d'un acide puissant qui sont susceptibles d'être décomposés par un acide puissant formant un sel doué d'une solubilité incontestable, quoique faible. Est ce contre la théorie ? Non. Ainsi le phosphate de chaux mis en présence de l'acide sulfurique donne du sulfate de chaux. Pourquoi ? Parce que la base tend à se partager entre les deux acides, et que l'acide phosphorique peut perdre de la chaux sans cesser d'être attiré par elle ; alors il devient phosphate acide de chaux, lequel est soluble dans l'eau. Maintenant le sulfate de chaux étant bien moins soluble, il se sépare ; et il y a plus, car il est possible de séparer toute la chaux de l'acide phosphorique en employant une quantité suffisante d'acide sulfurique, et si l'on remplace l'eau par l'alcool qui ne dissout pas le sulfate de chaux, conformément aux idées précédentes, on favorise la décomposition totale du phosphate de chaux.

d. Le rôle que je fais jouer au dissolvant est justifié encore par beaucoup d'exemples. Les sous-carbonates sont décomposés avec une grande facilité par la plupart des acides capables de dissoudre les bases, de sorte que si la solution n'a pas lieu, la décomposition ne s'opère pas.

Le sous-carbonate de baryte n'est pas décomposé par l'acide azotique concentré, qui ne peut dissoudre l'azotate de baryte ; mais ajoutez de l'eau, la décomposition s'opère.

e. L'azotate d'argent en solution dans l'eau n'est pas décomposé par l'acide oléique, lequel est tout à fait insoluble dans ce liquide ; mais si l'on dissout l'acide dans l'alcool et qu'on le mêle à une solution alcoolique d'azotate d'argent, l'oxide quittera l'acide azotique pour se précipiter à l'état d'oléate, lequel est insoluble dans l'acide azotique étendu d'alcool.

f. La proportion du dissolvant variant, l'ordre d'affinité peut être fort différent avec des proportions différentes. L'exemple le plus remarquable est celui du sous-carbonate de potasse ou de soude en présence de l'eau et de la chaux.

Exemple. Lorsqu'on traite 4 parties de sous-carbonate de potasse par 2 de chaux préalablement éteinte et 70 d'eau froide, la chaux enlève tout l'acide carbonique à la potasse (sauf une petite quantité qui peut rester unie à la potasse ou se trouver à l'état de sous-carbonate de chaux dissous dans l'eau de potasse). Il est

évident que, dans cette circonstance, la potasse à l'état de solution où elle se trouve, étant incapable de dissoudre le sous-carbonate de chaux représenté par son acide carbonique et la chaux en présence, elle cède son acide à la chaux et le composé se précipite. Mais si l'on fait concentrer le liquide, la potasse acquiert assez d'énergie pour s'emparer de l'acide carbonique qui s'était d'abord uni à la chaux. Dans cette circonstance, il faut considérer deux bases en présence d'un acide. La chaux est insoluble, pour ainsi dire, dans la petite quantité d'eau où se passe la réaction, tandis que la potasse et l'acide carbonique peuvent s'y dissoudre. Eh bien, c'est en vertu de cette affinité de la potasse et de la solubilité de l'acide carbonique dans cette potasse que la chaux, corps insoluble, lui cède son acide, parce qu'en effet la potasse a bien plus d'énergie alcaline que la chaux.

g. Il existe des cas, je l'avoue, où il est difficile de prévoir les résultats de l'action des corps mis en présence. Par exemple, lorsque des bases inégalement puissantes sont en présence d'un même acide avec lequel elles peuvent former des sels très inégalement solubles. Ainsi, quand vous versez de la potasse dans du sulfate de chaux, celle-ci est séparée, parce que la chaux est moins soluble que le sulfate de chaux, et que la potasse est plus puissante comme alcali. Mais si l'on versait de l'eau de chaux dans de l'eau saturée de sulfate de potasse, ne pourrait-on pas dire que le sulfate de chaux étant peu soluble, il devrait se produire en raison de son peu de solubilité ?

QUATRIÈME CAS.—*Influence de l'insolubilité dans la décomposition mutuelle de deux sels solubles qui ne contiennent ni un même acide, ni une même base.*

94. L'influence de l'insolubilité dans le mélange de deux sels différant par l'acide et la base, mais dissous par un même liquide, est si grande, qu'en général on peut prévoir l'ordre suivant lequel deux acides et deux bases alcalines qui seront en présence s'arrangeront pour constituer deux sels, lorsqu'on sait d'ailleurs le degré de solubilité dans le dissolvant des différents sels que les acides et les bases en présence peuvent constituer. La prévision du résultat de la réaction n'est pas bornée au cas d'insolubilité de l'un ou des deux sels nouvellement produits, elle s'applique encore au cas où les nouveaux produits sans cesser d'être solubles, l'étant inégalement, la proportion du dissolvant est insuffisante pour les tenir tous les deux en solution.

C'est à Berthollet que l'on doit la généralisation des faits contenant la décomposition mutuelle de deux sels différents l'un de l'autre par l'acide et la base, généralisation qu'on peut formuler ainsi : *Toutes les fois que deux sels différant par l'acide et par la base sont dissous dans un même liquide, ils se décomposent mutuellement, si du mélange de leurs solutions respectives il résulte un ou deux sels moins solubles qu'ils le sont, et si d'ailleurs ils ne peuvent produire un sel double.*

Exemple. Supposons des quantités équivalentes d'acide sulfurique, d'acide chlorhydrique de soude et de magnésie, dissoutes dans l'eau.

On peut, avec Berthollet, les considérer comme pêle-mêle, tant que l'eau est en quantité suffisante pour les dissoudre.

Mais faisons évaporer à chaud la liqueur, du *chlorure de sodium* cristallisera à la surface du liquide; de l'eau provenant de l'hydrogène de l'acide chlorhydrique et de l'oxigène de la soude se formera; enfin du *sulfate de magnésie*

restera en solution. Ce résultat est conforme à la loi, puisque dans l'eau chaude le chlorure de sodium est moins soluble que le sulfate de magnésie.

Exposons la solution convenablement concentrée à une température voisine de zéro, du sulfate de soude hydraté cristallisera et du chlorhydrate de magnésie restera en solution. Résultat encore conforme à la loi, puisqu'à une basse température le sulfate de soude hydraté est moins soluble que le chlorhydrate de magnésie.

95. La loi de Berthollet est une des plus belles généralisations de l'observation appliquée à la théorie des actions moléculaires. Cependant en en rapportant la cause à la *force de cohésion*, il s'est servi d'une expression qui a donné lieu à des *critiques fondées* et aussi à des *interprétations inexactes*. En effet, *la force de cohésion* agissant sur des molécules homogènes simples ou composées, il faut que celles-ci existent préalablement; et, en outre, comme plusieurs molécules sont nécessaires pour constituer un agrégat, il en résulte, comme je l'avais fait remarquer dès 1818, que la décomposition d'une molécule d'azotate de baryte par une molécule de sulfate de potasse serait impossible, par la raison que l'échange ne donnant lieu qu'à une seule molécule de sulfate de baryte, il ne pourrait point y avoir d'agrégat; dès lors il serait impossible que la force de cohésion pût avoir quelque effet d'après cette considération. Je proposai à Berthollet de substituer l'expression d'*insolubilité* à celle de *cohésion :* il approuva ma proposition et m'autorisa à le dire. C'est conformément à cette manière de voir que j'ai considéré l'insolubilité et que j'ai défini la constitution d'une molécule d'un corps composé, en la faisant dépendre de la *force d'affinité*, à laquelle obéissent les atomes des corps simples qui la composent, tandis que j'ai fait dépendre la constitution de l'agrégat de plusieurs de ces molécules, de la *force de cohésion moleculaire* qui les réunit (6). Or, comme l'insolubilité dans un liquide se conçoit parfaitement, aussi bien avec une seule molécule qu'avec plusieurs, ainsi que j'en ai fait la remarque précédemment (78), on ne pourrait admettre avec quelque raison qu'il n'y aurait pas de décomposition mutuelle, si l'on mêlait à l'état de solution une molécule de sulfate de soude avec une molécule d'azotate de baryte.

96. Exposons maintenant la manière dont nous concevons, au point de vue mécanique, la décomposition mutuelle de deux sels solubles dissous dans un même liquide.

Lorsqu'un sel est dissous par un liquide, sans que sa molécule éprouve de changements de constitution, la force dissolvante surmonte simplement la *force de cohésion moléculaire*. Tel est le cas de l'eau dissolvant le sulfate de potasse ou l'azotate de baryte.

Si les solutions des deux sels sont mêlées, la force du dissolvant étant très faible relativement aux forces antagonistes qui sollicitent les deux acides et les deux alcalis à constituer deux composés neutres, et ces acides et ces alcalis, ou le sulfate de potasse et l'azotate de baryte, étant pour ainsi dire à l'état naissant, se trouvant dans la condition la plus favorable à l'action chimique, dès lors on conçoit que la force dissolvante du liquide étant beaucoup trop faible pour surmonter la force d'affinité d'antagonisme en vertu de laquelle l'acide sulfurique et la baryte tendent à former un sulfate insoluble, ce sulfate doit se former et apparaître à l'état solide. Il est évident que, vu la mobilité des principes immédiats des deux sels dissous, vu l'insolubilité du sulfate de baryte, c'est-à-dire le néant d'affinité

de l'eau pour le dissoudre, il n'y a pas de motif pour croire que le précipité de ce sulfate ne se fasse pas.

97. Dès que nous admettons qu'une molécule de sulfate de potasse et une molécule d'azotate de baryte doivent se décomposer mutuellement, les forces d'affinité présidant à la constitution des molécules composées, il est évident que c'est l'*affinité de la baryte pour l'acide sulfurique, supérieure à celle de l'acide sulfurique pour la potasse, qui détermine la décomposition et non la force de cohésion.* Celle-ci ne peut agir que pour réunir les molécules de sulfate de baryte, après qu'elles ont été formées.

98. Il importe de faire observer que, conformément aux idées de Berthollet, nous considérons l'affinité non plus comme absolue, mais comme relative aux circonstances; et pour dissiper toute incertitude, nous allons reprendre l'action mutuelle du sulfate d'ammoniaque et du sous-carbonate de chaux. L'expérience citée plus haut, dans laquelle ces deux sels, chauffés par la voie sèche, donnent du carbonate d'ammoniaque et du sulfate de chaux, est bien instructive lorsqu'on l'oppose à celle-ci. On fait dissoudre dans l'eau le sulfate de chaux obtenu précédemment, on ajoute du carbonate d'ammoniaque qui a été recueilli par sublimation, et, conformément à la loi de Berthollet, on obtient du sulfate d'ammoniaque dans l'eau et du sous-carbonate de chaux précipité. En expliquant maintenant ce dernier résultat conformément à la loi de Berthollet, nous admettons nécessairement que l'affinité est relative aux circonstances, puisque par la voie sèche nous avons considéré précédemment l'affinité comme cause d'effets inverses à ceux qui sont produits par la voie humide.

99. S'il est incontestable que, dans la plupart des cas où la décomposition de deux sels s'opère au sein de l'eau, on peut négliger de prendre en considération l'influence de l'affinité de l'eau pour le sel qui reste en solution, cependant je crois qu'il y aurait de l'inconvénient à généraliser cette manière de voir à tous les sels et à tous les dissolvants. Il pourrait y avoir tel résultat où l'influence de l'insolubilité serait modifiée par l'affinité du dissolvant pour l'acide et la base qui resteraient en solution.

CINQUIÈME CAS. — *Intervention d'un corps combustible dans la décomposition d'un sel dissous dans l'eau.*

100. Il existe des sels qui sont indécomposables par des combustibles que l'on plonge dans leurs solutions aqueuses. Tels sont :

Les sels de potasse,	Les sels de fer,
— de soude,	— de zinc,
— de lithine,	— de cobalt,
— de baryte,	— de nickel,
— de strontiane,	— d'urane,
— de chaux,	— de chrome,
— de magnésie,	— de titane.
— de manganèse.	

101. Il en existe d'autres qui sont décomposés dans cette circonstance. Tels sont :

Les sels d'étain, — de plomb, — de cuivre, — de bismuth, — d'antimoine, — d'arsenic, — de tellure.	Ils sont réduits à l'état métallique par le fer et le zinc.

Les métaux précités réduisent l'azotate de mercure, ainsi que l'azotate d'argent; le mercure réduit ce dernier sel et les composés suivants :

Chlorure de palladium,
— de rhodium,
— de platine,
— d'osmium,
— d'iridium,
— d'or.

102. Quatre forces peuvent concourir à produire les phénomènes précédents; mais je ne prétends pas dire qu'en réalité, dans tous les cas indistinctement, elles agissent toutes les quatre simultanément.

Ces forces sont :

1° La force combustible du corps précipitant qui tend à l'unir soit à l'oxigène soit au chlore;

2° La force alcaline du nouvel oxide qui tend à le combiner avec l'acide du sel;

3° L'état électro-négatif du corps précipité résultant de son contact avec le corps précipitant;

4° L'affinité du corps précipitant pour le corps précipité.

Premier exemple. Un cylindre de zinc plongé dans les couches supérieures d'une solution de 1 partie d'acétate de plomb dans 9 parties d'eau, il ne se dégage pas de gaz.

Le plomb se dépose en lamelles sur le zinc, et les lamelles s'accroissent par la partie inférieure; dès lors une fois le zinc couvert d'une couche de plomb, cette couche s'accroît hors de la partie qui touche le zinc.

On explique avec M. Th. de Grotthus le premier dépôt par l'affinité du zinc pour l'oxigène, supérieure à celle du plomb pour le même corps, et par l'affinité de l'oxide de zinc pour l'acide acétique supérieure à celle de l'oxide de plomb pour le même corps.

Dès qu'il existe une couche de plomb sur le zinc, telle que le plomb s'accroît hors de la partie de la couche qui touche au zinc, on admet qu'il s'est formé un couple voltaïque : de sorte que le zinc étant le pôle positif, il attire l'acide acétique et l'oxigène de l'eau, et il se produit de l'acétate de zinc, tandis que l'oxide de plomb et l'hydrogène de l'eau se portent vers le plomb qui est le pôle négatif, et là il se produit de l'eau aux dépens de l'hydrogène et de l'oxigène de l'oxide, en même temps que le plomb, par suite de sa force de cohésion, s'agrége à celui qui avait été précipité en premier lieu.

Dans cette réaction il n'y a pas d'affinité entre le zinc et le plomb.

Deuxième exemple. Lorsqu'on met 20 parties de mercure dans un vase

conique, et qu'on verse dessus 60 parties d'eau tenant 8 parties d'azotate d'argent, on obtient un précipité métallique appelé ***arbre de Diane.*** Dans ce cas la quatrième force, l'affinité du métal précipitant pour le métal précipité, agit, car l'arbre de Diane est un amalgame d'argent et non de l'argent pur.

Troisième exemple. Lorsqu'on met du zinc dans un chlorure d'or, on obtient de l'or précipité.

Dans ce cas la précipitation est opérée par la force combustible du précipitant, pour le chlore, force qui est supérieure à celle du métal précipité.

103. Puisque les comburants et les acides se portent vers les corps électrisés positivement, on peut concevoir qu'un métal qui sera rendu électro-positif d'une manière quelconque, pourra en déplacer un autre de sa dissolution, par la raison que le premier étant plus chargé d'électricité positive que le second, repoussera celui-ci, tandis qu'il se combinera à l'oxigène et à l'acide qui étaient unis à ce dernier.

SIXIÈME CAS. — *Intervention d'un corps comburant dans la décomposition partielle d'un composé ternaire ou quaternaire dont les éléments sont en général unis en vertu d'affinités incomplexes* (substitutions).

104. Les corps dont je vais examiner la décomposition partielle appartiennent en grand nombre à la classe des composés ternaires et quaternaires dont les éléments paraissent généralement avoir été réunis en vertu d'affinités incomplexes, de sorte que leur composition ne se représente pas par un comburant et un combustible, ou par un acide et un alcali. Ils appartiennent donc à la catégorie des produits de l'organisation qui présentent des corps dont la molécule se compose généralement d'un grand nombre d'atomes (24). S'il existe des corps susceptibles d'éprouver le genre de décomposition partielle que j'examine, qui ont été considérés comme formés d'un comburant et d'un combustible complexe, tel que l'acide acétique, l'acide benzoïque, ou bien encore de deux composés, tel est l'éther dans l'hypothèse de l'éthérène, ces corps présentent un nombre plus ou moins grand d'atomes dans leurs molécules, et la force d'affinité d'antagonisme qu'on peut admettre entre leurs principes n'est jamais très énergique, comme elle l'est dans les sels et dans les composés binaires de la nature inorganique.

105. M. Gay-Lussac observa le premier fait du genre de décomposition partielle que nous examinons; il vit que la *cire d'abeilles, soumise à l'action du chlore, laisse dégager 2 atomes d'hydrogène à l'état d'acide chlorhydrique, tandis qu'elle fixe 2 atomes de chlore.*

M. Dumas et M. Laurent se livrèrent, chacun de son côté, à de nombreuses recherches qui donnèrent une très grande généralité à l'observation de M. Gay-Lussac. M. Dumas, sous le titre de ***loi de substitution***, résuma les siennes dans les termes suivants :

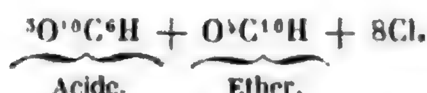
Quand on traite une substance organique hydrogénée par le chlore, le brome, l'iode ou l'oxigène, etc., ces corps lui enlèvent généralement *de l'hydrogène, et, pour 1 équivalent d'hydrogène enlevé, il se fixe 1 équivalent de chlore, de brome, d'iode ou d'oxigène dans le composé.*

Avant d'expliquer ce résultat conformément à toutes les idées que j'ai émises déjà sur l'affinité incomplexe et sur l'affinité complexe d'antagonisme, je vais restreindre la loi dans ses limites, en développant le motif du mot *généralement*.

A. *Exceptions à la loi des substitutions.*

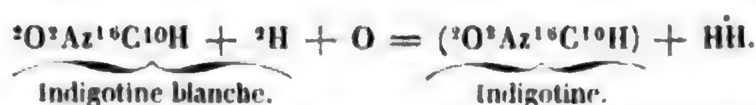
Il est des cas où le chlore s'ajoute à un composé hydrogéné sans en éliminer d'hydrogène.

Exemple: 8 atomes de chlore se combinent intégralement à 1 atome d'éther pyromucique.

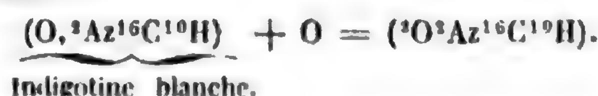


Il y a des cas où l'oxigène s'ajoute à un composé hydrogéné, ternaire ou quaternaire, sans en séparer d'hydrogène, ou sans substitution, s'il y a séparation d'hydrogène.

Exemple :



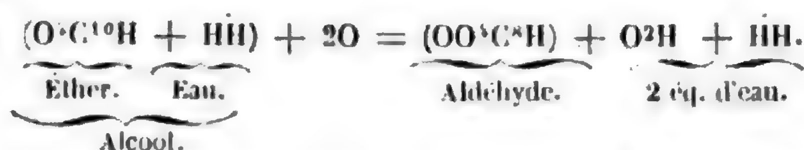
Dans l'hypothèse où l'on considérerait l'indigotine blanche comme de l'indigotine désoxigénée, on aurait :



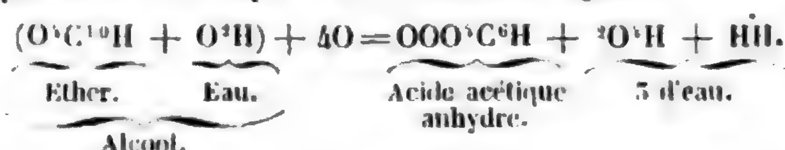
B. Enfin, il est un cas où la loi de substitution n'est vraie qu'avec une des hypothèses que l'on peut faire sur l'arrangement des atomes constituant un composé.

Lorsque l'oxigène agit sur l'alcool, il peut produire de l'aldéhyde ($^{2}O^{4}C^{8}H$) ou de l'acide acétique ($^{3}O^{4}C^{6}H$), suivant qu'il agit par 2 atomes ou par 4 atomes. Eh bien, la loi de substitution n'est exacte qu'autant que l'on adopte la composition précédente de l'aldéhyde et celle de l'acide acétique anhydre.

Exemple :

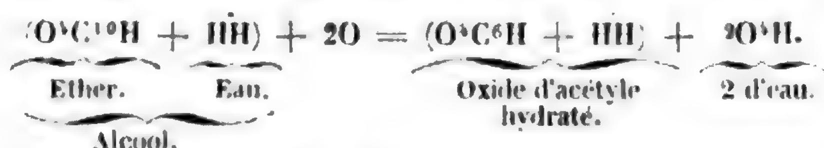


Ainsi, pour 1 atome d'oxigène fixé dans l'aldéhyde, il y a 2 atomes d'hydrogène qui ont été expulsés de l'éther par l'autre atome d'oxigène :

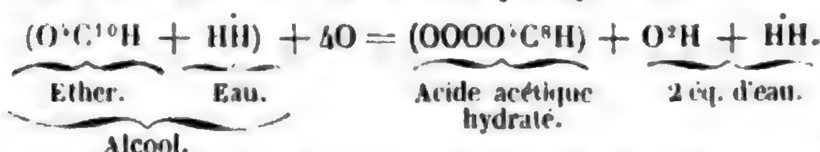


Ainsi, pour 2 atomes d'oxigène fixés dans l'acide acétique anhydre, il y a 2 atomes d'oxigène qui ont expulsé 4 atomes d'hydrogène de l'éther.

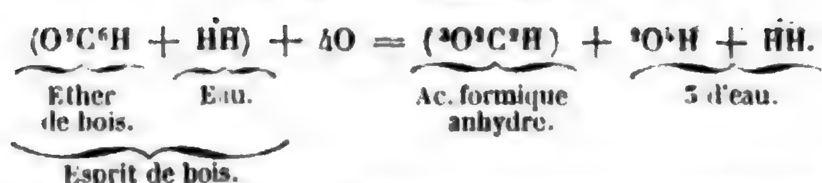
ANOMALIE. Mais si l'on admet non plus l'existence de l'aldéhyde ($^{2}O^{4}C^{8}H$), mais l'existence de l'oxide d'acétyle hydraté ($O^{4}C^{6}H + \dot{H}H$) constitué par les mêmes atomes, mais arrangés autrement, la loi ne s'observe plus :



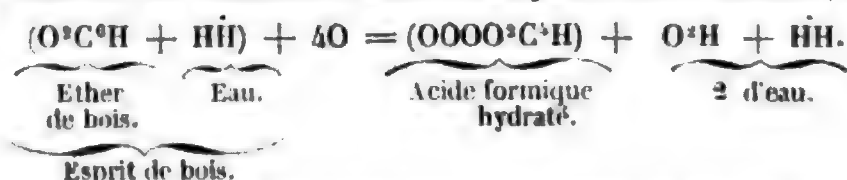
Même résultat si l'on considère l'acide acétique hydraté, comme ($^{4}O^{4}C^{8}H$) :



Lorsque 4 atomes d'oxigène agissent sur l'esprit de bois et qu'il produit de l'acide formique ($^{3}O^{2}C^{2}H$) :



Anomalie. Mais si l'on considère l'acide formique hydraté comme $({}^4O^2C^4H)$:



106. Il est peut être utile de faire remarquer que dans le cas où l'on considérerait l'alcool et l'esprit de bois comme composés immédiatement de $({}^2O^4C^{12}H)$, de $({}^2O^2C^8H)$:

1° La loi ne pourrait s'appliquer au cas de la formation de l'aldéhyde ou de l'oxide d'acétyle hydraté ;

2° Elle ne s'appliquerait pas au cas où l'on admet l'existence de l'acide acétique anhydre aux dépens de l'alcool, mais bien au cas où l'on admet l'existence de l'acide hydraté : résultat inverse de celui qui précède ;

3° Elle ne s'appliquerait pas au cas où l'on admet l'existence de l'acide formique anhydre aux dépens de l'esprit de bois, mais bien au cas où l'on admet l'existence de l'acide hydraté : résultat inverse de celui qui précède.

107. Je vais expliquer maintenant la manière dont je comprends les faits généraux des substitutions.

Lorsqu'il y a substitution du chlore dans un composé hydrogéné ternaire ou quaternaire :

La cause première est l'*affinité d'antagonisme* du chlore pour l'hydrogène.

La seconde cause est l'inertie des molécules déshydrogénées en tout ou en partie, concourant avec leur affinité pour le chlore qui remplace l'hydrogène enlevé.

Le chlore agit sur l'hydrogène qu'il sépare non instantanément, mais lentement : dès lors la température ne s'élevant pas, ou que très peu, l'inertie des molécules déshydrogénées peut maintenir les atomes restant contre des forces comburante et combustible tendant à former des composés binaires stables ; et cette inertie est d'autant plus efficace que, toutes choses égales d'ailleurs, le nombre de ces atomes est plus considérable relativement à ceux qui sont séparés, et en outre que le chlore qui est susceptible de se combiner avec l'oxigène, le carbone, l'hydrogène et même l'azote, par affinité d'antagonisme, peut se combiner encore par affinité incomplexe avec des composés d'oxigène et de carbone, d'oxigène de carbone et d'hydrogène, d'oxigène d'azote de carbone et d'hydrogène. Ajoutons que la lumière du soleil, qui est très efficace dans la substitution du chlore à l'hydrogène, a une *action toute spéciale*, comme on sait, dans la combinaison du chlore avec l'hydrogène, soit que celui-ci soit libre, soit qu'il soit uni à l'oxigène, doit favoriser aussi la substitution. En définitive, *dans la substitution du chlore à l'hydrogène, le chlore qui entre dans le composé s'y combine à l'état naissant, et en général dans une condition de lumière favorable à son union avec l'hydrogène expulsé.*

Enfin, c'est l'inertie des atomes qui restent unis ensemble et au chlore, de manière à constituer une molécule aussi complexe que l'était la molécule primitive, qui explique comment le chlore peut se maintenir en présence de l'hydrogène non expulsé

sans former d'acide chlorhydrique, et comment il se trouve alors dans une condition semblable à celle de l'oxigène qui, faisant partie d'un composé hydrogéné ternaire tel que l'acide stéarique, ne s'unit pas à l'hydrogène pour constituer de l'eau, ou semblable encore à celle de l'azote qui, dans un composé quaternaire tel que la fibrine, l'albumine, la caséine, ne s'unit pas à l'hydrogène pour constituer de l'ammoniaque.

108. Cette manière de concevoir les faits, conforme à tout ce qui précède, explique comment il peut y avoir isomorphisme entre un composé contenant de l'hydrogène et ce composé dans lequel de l'hydrogène a été remplacé par du chlore. Mais si ce cas d'*isomorphisme* paraît le plus simple à prévoir, je suis loin de le reconnaître comme essentiel au résultat de la substitution du chlore à l'hydrogène.

109. Plusieurs chimistes ont prétendu qu'il y a *analogie chimique de propriétés entre le chlore et l'hydrogène.* Ils ont fondé cette opinion :

1° Sur le fait même du remplacement de l'un par l'autre ;

2° Sur l'analogie de propriétés du composé chloré *avec le composé soumis primitivement à l'action du chlore.*

Je vais examiner successivement la valeur de ces deux sortes de preuves :

1° L'*analogie du chlore avec l'hydrogène n'est pas prouvée par le fait du remplacement de celui-ci par le premier.*

110. Le principe posé plus haut (63), *que lorsqu'un corps se substitue à un autre dans un composé de deux principes essentiellement antagonistes, le corps expulsé est l'analogue du corps expulsant*, n'est point applicable à la substitution du chlore dans le cas en discussion, par la raison qu'*alors il n'y a pas simple expulsion de l'hydrogène, mais combinaison de l'hydrogène avec le chlore en vertu de l'antagonisme des deux corps ;* et que, comme je l'ai dit, la force comburante du chlore et la force combustible de l'hydrogène sont la *cause première* ou la cause la plus efficace de la substitution.

L'antagonisme des deux corps est parfaitement établi d'après l'affinité énergique qui les sollicite à l'union ; d'après les phénomènes passagers de leur combinaison mutuelle ; d'après la résistance qu'ils opposent à leur séparation une fois qu'ils sont unis ; enfin, d'après le transport du chlore au pôle positif et le transport de l'hydrogène au pôle négatif, lors de la décomposition de l'acide chlorhydrique par une pile. Ces faits démontrent trop évidemment l'antagonisme de propriétés tel que je l'ai envisagé pour qu'ils puissent être annulés par d'autres.

2° L'*analogie du chlore avec l'hydrogène n'est pas prouvée par les analogies existant d'ailleurs entre le corps qui n'a pas subi l'action du chlore et le corps qui a subi cette action.*

111. Pour apprécier toute la valeur de la critique que je fais contre les analogies en tant qu'on les considère comme assez prononcées pour les reporter au chlore et à l'hydrogène, il faut se rappeler que l'histoire chimique d'un corps considéré comme une espèce comprend toutes les propriétés de ce corps, lesquelles sont physiques, chimiques ou organoleptiques.

Propriétés physiques.

112. Les analogies que montrent des composés dans quelques unes de leurs propriétés physiques n'ont pas en réalité l'importance qu'on y attache lorsqu'on néglige d'examiner les corps en général au point de vue de la méthode comparative,

c'est-à-dire de l'appréciation de l'importance respective que ces mêmes propriétés peuvent avoir dans leurs rapports avec les propriétés chimiques. Exemples :

A. Le bisulfure de mercure et le bi-iodure de mercure sont rouges, tandis que le bibromure et le bichlorure du même métal sont incolores; or, tout le monde sait qu'il existe bien plus de rapports entre le chlore, le brome et l'iode, qu'entre l'iode et le soufre.

B. Le sucre de raisin cristallisé, le sucre de canne, la dextrine devient le plan de la lumière polarisée à droite, le sucre de raisin liquide le dévie à gauche ; il est évident cependant qu'il y a plus d'analogie entre le sucre de raisin liquide, le sucre de raisin cristallisé et le sucre de canne, qu'entre ces deux derniers à la dextrine.

C. La forme rapproche des corps très différents et en éloigne de très analogues. Ainsi le sulfate de potasse ($\dddot{S}\,\dot{P}o$) et le sulfate d'ammoniaque hydraté ($\dddot{S}\,Az^2H^6 + H\dot{H}$) sont isomorphes, et cependant au point de vue du nombre de leurs atomes et même de la décomposition de leurs bases respectives, ils ont peu d'analogie, tandis que la potasse et la soude, qui ont tant de propriétés semblables, ne sont pas isomorphes.

On doit insister sur les analogies de propriétés physiques quand il y en a entre deux corps, sans en tirer de conséquence relative à leurs propriétés chimiques en général.

Propriétés chimiques.

113. Lorsqu'on parle de l'analogie qui peut exister entre un corps et les dérivés auxquels ce corps peut donner naissance en vertu d'un principe nouveau qui y a été introduit par substitution, il ne faut pas perdre de vue qu'il existe trois groupes de propriétés chimiques.

Le *premier* comprend toutes celles qu'un composé manifeste dans des circonstances où ses principes ne se séparent pas ; il agit par l'affinité résultante de leur affinité mutuelle, comme le ferait un corps simple.

Le *second* comprend toutes celles que le composé manifeste dans des circonstances où un de ses principes peut se séparer des autres sans que ceux-ci se désunissent ; de sorte que, dans des circonstances inverses des premières, ils pourront reprendre le principe qu'ils ont perdu d'abord et reproduire ainsi le premier composé. Je citerai, par exemple, l'acide cyanhydrique qui, sous l'influence du potassium, perd son hydrogène et donne naissance à un cyanure qui, traité par l'acide sulfurique aqueux ou l'acide chlorhydrique, reproduit de l'acide cyanhydrique. Je citerai pour second exemple l'acide oxalique hydraté qui perd ses 3 atomes d'eau en se combinant à l'oxide de plomb, et qui les reprend lorsqu'on décompose l'oxalate de plomb par l'acide sulfurique ou l'acide sulfhydrique aqueux.

Enfin le *troisième* groupe comprend les propriétés que le composé manifeste lorsque ses éléments se séparent de manière qu'on ne peut plus le reproduire, ainsi qu'on le fait lorsqu'il s'agit des circonstances où l'on observe les propriétés du second groupe.

Il est évident que l'analogie d'un corps et de ses dérivés ne pourra exister que pour des propriétés du premier groupe et quelques unes du second, mais jamais pour des propriétés du troisième ; car par là même qu'un corps est hydrogéné, lorsqu'il s'altère, il peut produire tous les effets qui sont propres à l'hydrogène, comme un corps chloré, lorsqu'il s'altère, peut produire tous les effets qui sont

propres au chlore. La présence de l'hydrogène ou du chlore dans un composé donne donc à ce composé des caractères tout à fait spécifiques dépendant de cet hydrogène ou de ce chlore.

114. Je vais examiner maintenant la manière dont je conçois l'analogie chimique qu'on peut observer entre un composé hydrogéné et le composé chloré qui en est dérivé par substitution, en ayant égard à *l'analogie des propriétés des éléments* et au *nombre des atomes constituant les molécules des composés que l'on compare*, nombre qui est égal dans les molécules si de l'hydrogène a été remplacé par du chlore, du brome ou de l'iode, mais qui est différent si de l'hydrogène a été remplacé par de l'oxigène, puisque, dans ce dernier cas, pour 2 atomes d'hydrogène expulsé il n'en est entré qu'un seul d'oxigène.

115. Pour donner une idée de la manière dont je conçois qu'on doive envisager l'*analogie de propriétés des éléments*, je prendrai pour exemple l'acide acétique hydraté ($^3O^4C^6H + \dot{H}H$) comparé à l'acide chloro-acétique ($^3O^4C^6Cl + \dot{H}H$). Tous les deux possèdent l'acidité et la même capacité de saturation, d'après les observations de M. Dumas. Leur différence portant sur ce que le premier renferme 6 atomes d'hydrogène, tandis que le second en renferme 6 de chlore, faut-il admettre que l'hydrogène et le chlore jouent le même rôle dans les combinaisons, contrairement à ce qu'on a admis plus haut de l'antagonisme de ces corps envisagé comme je l'ai fait? A mon sens, non certainement, par la raison que c'est surtout dans les combinaisons où les corps qui y ont pris part ont manifesté leurs affinités les plus énergiques que l'on doit étudier les caractères de ces corps, au lieu de chercher à les déterminer dans des composés dont les éléments ne sont engagés que par des affinités peu énergiques et où les molécules se composent d'un nombre d'atomes plus ou moins grand. Nous admettons que l'acidité résulte à la fois : 1° de l'union mutuelle des corps les plus comburants ou de ceux qui ont le plus de disposition à se porter vers les surfaces électrisées positivement : tels sont l'oxigène, le chlore et ses analogues, le soufre, le phosphore et les corps qui en sont les plus voisins par leur propriétés; 2° de l'arrangement des atomes, arrangement dont l'influence paraît d'autant plus grande que les acides renferment plus d'atomes de nature peu comburante. C'est surtout à l'arrangement des atomes que l'acide acétique doit son acidité, car triplez le nombre de ses éléments, vous aurez la composition du sucre anhydre.

Si maintenant vous changez l'acide acétique en chloracétique par la substitution du chlore à l'hydrogène, il est évident que le chlore, plus comburant que l'hydrogène, devra augmenter plutôt que diminuer l'acidité de la molécule dans laquelle il s'est substitué à l'hydrogène ; d'un autre côté, le nombre des atomes étant le même dans les deux molécules et l'arrangement des atomes ne paraissant pas avoir subi de grands changements, voilà une seconde raison pour expliquer l'analogie des deux molécules, sans recourir à une hypothèse où l'on confond le chlore avec l'hydrogène. Il y a plus, c'est que l'interprétation que je donne est tellement satisfaisante, qu'elle conduit à admettre que le fait contraire à celui qu'on observe serait inexplicable.

Quant à la manière dont le chlore se substitue à l'hydrogène, voir ce que nous avons dit plus haut (107).

116. Les mêmes considérations appliquées à la substitution du chlore à l'hydrogène dans des corps dont les molécules se composent d'un grand nombre d'atomes, et

qui peuvent en outre être doués de l'alcalinité, comme le sont les alcalis organiques, rendront compte des analogies de propriétés qu'on pourra remarquer entre la molécule primitive et la molécule chlorée qui en est dérivée. Il y aura d'autant plus de motifs pour se rendre compte de l'analogie de propriétés que le nombre d'atomes de chlore substitués à l'hydrogène sera plus petit.

Propriétés organoleptiques.

117. Des composés peuvent avoir une grande analogie par leurs propriétés physiques et par le nombre et l'arrangement des atomes constituant leurs molécules respectives, et présenter cependant de grandes différences dans leurs propriétés organoleptiques.

Par exemple, l'acide phosphoreux ($\overset{\cdots}{P}p$) et l'acide phosphorique ($\overset{:\cdot:}{P}p$) sont analogues par l'isomorphisme, leur composition et leur capacité de saturation, le premier avec l'acide arsénieux ($\overset{\cdots}{As}\,As$), et le second avec l'acide arsénique ($\overset{:\cdot:}{As}\,As$); et cependant les deux derniers ont une propriété délétère que n'ont pas les deux premiers. Il en est de même du chlorure d'éthyle ($^2Cl^4C^{10}H$) relativement au cyanure d'éthyle ($^2Cy^4C^{10}H$) : ce dernier a une propriété délétère que n'a pas le chlorure.

Si l'on étudie les composés arsenicaux et les composés du cyanogène susceptibles d'être dissous par l'eau, il est incontestable qu'ils ont une propriété délétère qu'on est fondé à attribuer à un corps unique, l'arsenic dans les premiers et le cyanogène dans les seconds.

Si maintenant nous considérons des bases organiques chlorées douées de propriétés organoleptiques analogues à celles des bases hydrogénées desquelles elles dérivent, conformément aux idées émises précédemment, nous admettrons dans les molécules un arrangement d'oxigène, d'azote, de carbone, dont l'action sur l'économie animale est analogue, que cette molécule renferme de l'hydrogène ou du chlore.

CONCLUSION.

118. En définitive, j'explique les analogies qu'on peut observer entre des composés hydrogénés et des composés chlorés qui en sont dérivés :

1° Par l'identité de nature de quelques uns des éléments ;

2° Par l'identité de nombre des atomes des molécules analogues ;

3° Par le grand nombre des atomes constituant la molécule ;

4° Par le petit nombre des atomes substitués, relativement au nombre de ceux qui ne l'ont pas été dans beaucoup de cas ;

5° Par la nature même des circonstances où la substitution s'est opérée, circonstances favorables à la combinaison en ce que, permettant aux corps énergiques de ne pas réagir par leurs propriétés antagonistes, il arrive que la molécule primitive conserve sa forme, ou que, si elle la perd, le nouvel arrangement n'est point très différent du premier.

TABLE DES MATIERES.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

Le Règne animal de Cuvier sert aujourd'hui de base pour l'étude de la zoologie et de point de départ pour l'étude de l'anatomie comparée. Il fait connaître les différents groupes dans lesquels on a rangé tous les animaux, et il présente le tableau des principales modifications qui s'observent dans leur structure et dans leurs fonctions. Ce livre, consulté à chaque instant par les maîtres comme par les élèves, est devenu réellement le manuel des zoologistes, et, par son importance scientifique, il est, sans contredit, un des premiers titres de gloire de son illustre auteur. Son usage cependant ne laissait pas que de présenter souvent des difficultés, car le langage le plus précis ne suffit jamais pour donner une idée nette des formes d'un animal ou d'un organe; en zoologie comme en anatomie, rien ne saurait suppléer à des figures exactes, et les planches qui accompagnent les précédentes éditions du Règne animal sont en trop petit nombre pour aider d'une manière efficace à l'intelligence du texte. M. Cuvier lui-même l'a très-bien senti, puisqu'il a toujours eu le soin de renvoyer par des notes aux meilleures figures publiées ailleurs et dispersées dans une foule d'ouvrages. Mais ces citations, très-utiles pour les personnes qui ont accès à de riches bibliothèques, ne sont, il faut le dire, d'aucun secours pour la grande majorité des lecteurs. Nous avons donc pensé qu'un moyen d'augmenter l'utilité de cet ouvrage était d'y placer, en regard des descriptions, la figure exacte de l'objet décrit. C'est ce que nous avons réalisé dans cette nouvelle édition.

La classification de M. Cuvier repose, comme le titre de son livre l'indique, sur l'organisation. Pour que nos planches pussent servir d'illustration au texte, il fallait donc ne pas nous borner à donner des figures d'animaux, mais bien représenter aussi toutes les grandes modifications organiques, tant intérieures qu'extérieures, de l'économie animale. Aussi avons-nous reproduit, dans notre atlas, tous les caractères anatomiques d'après lesquels a été établie la division du règne animal en embranchements, classes, ordres ou familles, et, pour faciliter la détermination des genres, nous avons représenté une espèce de chacun de ces derniers groupes, ainsi que les détails des parties les plus propres à le faire distinguer.

Quant au choix des animaux à figurer, il était fixé par la nature même de l'ouvrage auquel nos planches étaient destinées. Ce ne sont pas des espèces nouvelles ou peu connues que M. Cuvier a voulu enregistrer dans son RÈGNE ANIMAL ; les exemples qu'il cite sont toujours pris parmi les espèces les mieux décrites, les plus vulgaires et les plus propres à caractériser les groupes auxquels elles appartiennent. Cette règle a aussi été la nôtre. L'espèce que nous avons représentée a toujours été une de celles indiquées par l'auteur ; et, à moins de motifs particuliers, nous nous sommes arrêtés de préférence à l'animal qui a servi plus spécialement de type pour l'établissement du genre, et qui devra, par conséquent, en conserver toujours le nom, quelles que soient les subdivisions que feront ultérieurement les naturalistes. Nos planches ont été dessinées, autant que possible, d'après le vivant ; et lorsque nous avons cru devoir reproduire des figures déjà publiées ailleurs, nous avons toujours eu le soin d'indiquer les sources où nous les avions puisées.

Le texte, comme de raison, est l'exacte reproduction de celui de la dernière édition revue par l'auteur lui-même, et pour la partie entomologique, par son savant collaborateur, M. Latreille ; la moindre altération nous eût paru une espèce de sacrilége scientifique. Nous nous sommes bornés à ajouter une explication succincte de nos planches et quelques titres courants propres à faciliter les recherches.

Nous n'avons épargné aucun effort pour rendre ces additions iconographiques dignes du livre qu'elles accompagnent, et nous dirons aussi qu'en nous chargeant de ce travail, ce n'est pas seulement l'idée de faire une chose utile à la propagation de la science qui nous a guidés, nous avons pensé que cet hommage, rendu à l'un des principaux ouvrages de l'homme qui fut notre maître, prouvera mieux que tout monument funèbre notre respect pour sa mémoire.

AUDOUIN, BLANCHARD, D'ORBIGNY, DE QUATREFAGES, DUGÈS, DUVERNOY, LAURILLARD, MILNE-EDWARDS, ROULIN et VALENCIENNES.

CHAQUE DIVISION

DU

RÈGNE ANIMAL DE CUVIER

est vendue séparément comme suit :

INDICATION DE CHAQUE DIVISION.	NOMBRE de planches.	PRIX en couleur	PRIX en noir.
Les MAMMIFÈRES et les RACES HUMAINES avec Atlas, par MILNE-EDWARDS, LAURILLARD et ROULIN.	121	155 fr.	70 fr.
Les OISEAUX, avec Atlas, par A. D'ORBIGNY....	102	135	60
Les REPTILES, avec Atlas, par DUVERNOY.....	46	65	30
Les POISSONS, avec Atlas, par VALENCIENNES...	122	160	72
Les MOLLUSQUES, avec Atlas, par DESHAYES...	152	195	88
Les INSECTES, avec Atlas, par AUDOUIN, BLANCHARD, DOYÈRE et MILNE-EDWARDS...........	202	275	124
Les ARACHNIDES, avec Atlas, par DUGÈS et MILNE-EDWARDS...........................	31	45	20
Les CRUSTACÉS, avec Atlas, par MILNE-EDWARDS.	87	115	52
Les ANNÉLIDES, avec Atlas, par MILNE-EDWARDS et DE QUATREFAGES.................	30	40	18
Les ZOOPHYTES, avec Atlas, par MILNE-EDWARDS et BLANCHARD.....................	100	125	56
On peut avoir aussi séparément :			
Les COLÉOPTÈRES, par BLANCHARD...........	68	95	40
Les HYMÉNOPTÈRES, par BLANCHARD.........	25	38	16
Les LÉPIDOPTÈRES, par BLANCHARD et DOYÈRE.	31	45	20
Les DIPTÈRES, par BLANCHARD...............	29	44	20
Les INTESTINAUX, par BLANCHARD...........	19	30	14
Les RACES HUMAINES, par M. ROULIN.........	21	sur chine. 20	12
L'ouvrage complet.......	**993**	**1310**	**590**

SE VEND A PARIS, 17, PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE,

A LA LIBRAIRIE MÉDICALE ET SCIENTIFIQUE

DE VICTOR MASSON.

— Corbeil, imprimerie de Crété. —

BARRESWIL ET SOBRERO. **APPENDICE A TOUS LES TRAITÉS D'ANALYSE CHIMIQUE**, recueil des observations publiées depuis dix ans sur l'analyse qualitative et quantitative. 1 vol. in-8, avec une planche et figures dans le texte. Paris, 1843. . . . . 7 fr.

BERZÉLIUS. **RAPPORT ANNUEL SUR LES PROGRÈS DE LA CHIMIE**, présenté le 31 mars de chaque année, à l'Académie des sciences de Stockholm, traduit du suédois, par PLANTAMOUR. Paris, 1841 à 1848, 8 volumes in-8, pris ensemble. . . . . 32 fr.

— Chaque rapport de 1840 à 1844. . . . . 5 fr.

— Chacun des rapports suivants, 1845 à 1847. . . . . 6 fr.

DUMAS ET BOUSSINGAULT. **ESSAI DE STATIQUE CHIMIQUE DES ÊTRES ORGANISÉS**, leçon professée par M. DUMAS à l'École de médecine le 21 août 1841, pour la clôture de son cours. 3e édition, augmentée de documents nouveaux. Paris, février 1844, in-8. . . . . 3 fr.

FRESENIUS ET SACC. **TRAITÉ D'ANALYSE QUALITATIVE**, édition française, publiée par M. FRESENIUS, avec la collaboration de M. SACC, sur la 3e édition allemande, et augmentée de plusieurs chapitres inédits. Paris, 1845, 1 vol. grand in-18, avec figures dans le texte. . . . 3 fr. 50 c.

FRESENIUS ET SACC. **ANALYSE QUANTITATIVE.** Traité du dosage et de la séparation des corps simples et composés les plus usités en pharmacie, dans les arts et en agriculture, par R. FRESENIUS, Édition française publiée par le docteur SACC. 1 vol. gr. in-18, avec 77 fig. dans le texte. . 5 fr.

GERHARDT. **PRÉCIS DE CHIMIE ORGANIQUE.** Paris, 1845, 2 vol. in-8. 15 fr.

GERHARDT. **ANNUAIRE DES TRAVAUX DE CHIMIE**, années 1845 à 1848; 4 vol in-8. . . . . 20 fr.
Chaque année séparément. 6 fr.

GIRARDIN. **LEÇONS DE CHIMIE ÉLÉMENTAIRE APPLIQUÉE AUX ARTS INDUSTRIELS**, faites le dimanche à l'école municipale de Rouen. 3e édition, 1 vol. in-8, divisé en deux parties, avec 200 figures et échantillons d'indienne intercalés dans le texte. Paris, 1846 . . . . 14 fr.

LAURENT. **PRÉCIS DE CRISTALLOGRAPHIE SUIVIE D'UNE MÉTHODE SIMPLE D'ANALYSE AU CHALUMEAU**, d'après des leçons particulières de M. LAURENT, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Bordeaux. Paris, 1847, 1 vol. grand in-18, avec 175 figures dans le texte. . . . . . . 2 fr. 25 c.

REGNAULT. **COURS ÉLÉMENTAIRE DE CHIMIE**, 4 vol. in-18 anglais avec 2 pl. en taille douce et fig. dans le texte. 2e édit., Paris, 1849. 20 fr.

SOUBEIRAN. **TRAITÉ DE PHARMACIE THÉORIQUE ET PRATIQUE.** 3e édition. Paris, 1847, 2 forts volumes in-8, avec 63 figures imprimées dans le texte. . . . . 16 fr.

Paris. — Imprimerie de L. MARTINET, rue Mignon, 2

Digitized by Google

Digitized by Google